THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE TITRE SCIENTIFIQUE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Emile PEYNAUD

DIPLOMÉ D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE SCIENCES PHYSIQUES

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE BIOCHIMIQUE

DE LA

MATURATION DU RAISIN

ET DE LA

COMPOSITION DES VINS

Thèse soutenue le 13 Février 1946 devant la Commission d'examen.

JURY :

Président..... MM. BRUS, Doyen de la Faculté des Sciences

Examinateurs .. { GENEVOIS, Professeur
QUÉLET, Professeur

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE BIOCHIMIQUE

DE LA

MATURATION DU RAISIN

ET DE LA

COMPOSITION DES VINS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549623_0026

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE TITRE SCIENTIFIQUE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Emile PEYNAUD

DIPLOMÉ D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE SCIENCES PHYSIQUES

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE BIOCHIMIQUE

DE LA

MATURATION DU RAISIN

ET DE LA

COMPOSITION DES VINS

Thèse soutenue le 13 Février 1946 devant la Commission d'examen.

JURY :

Président..... MM. BRUS, Doyen de la Faculté des Sciences

Examinateurs .. GENEVOIS, Professeur
QUÉLET, Professeur

A LA MEMOIRE DE MON PERE

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Nous dédions ce travail à Monsieur J. RIBÉREAU-GAYON, *notre cher Maître, qui nous a formé avec tant de bienveillance et nous a soutenu avec tant d'affection.*

Ce témoignage de notre reconnaissance nous paraît être un bien modeste présent ;

Que Monsieur J. RIBÉREAU-GAYON *veuille bien en considérer chaque ligne, chaque chiffre, comme l'expression de l'effort persévérant de notre profonde gratitude.*

Monsieur le Professeur L. GENEVOIS, *Professeur de Chimie biologique et de Physiologie végétale à la Faculté des Sciences de Bordeaux, a bien voulu nous permettre de préparer cet ouvrage dans des conditions particulières et a rendu possible la soutenance de cette thèse.*

Nous avons toujours trouvé auprès de lui les plus précieux conseils pour nos travaux et les plus vifs encouragements pour les poursuivre et les étendre.

Nous sommes heureux de pouvoir lui exprimer ici nos sentiments de respectueuse reconnaissance.

La plus grande partie analytique et expérimentale de cette étude était terminée avant les événements de 1939. Elle a été rédigée fin 1945.

La thèse présentée le 13 Février 1946 à la Faculté des Sciences de Bordeaux, n'a pu être publiée, en raison des circonstances, qu'avec beaucoup de retard.

Cette étude (sauf le chapitre premier) a paru dans INDUSTRIES AGRICOLES ET ALIMENTAIRES : Tome 64, Janvier-Mars 1947, p. 87 à 95.
Avril-Juin 1947, p. 167 à 189.
Juillet-Septembre 1947, p. 301 à 317.
Octobre-Décembre 1947, p. 399 à 414.

Le chapitre premier, relatif aux méthodes d'analyses, a été publié dans les ANNALES DE CHIMIE ANALYTIQUE 1946, tome 28, p. 111 et 127.

Contribution à l'Étude Biochimique de la Maturation du Raisin et de la Composition des Vins

INTRODUCTION

Le vin est un liquide d'une extrême complexité de composition, parce qu'il est le produit de phénomènes physiologiques eux-mêmes très complexes. Il résulte en effet de la fermentation alcoolique du suc vacuolaire du parenchyme de la baie de raisin mûr, suivie par d'autres transformations d'ordre chimique et aussi biologique. Par suite il n'est pas possible de le définir analytiquement par les quelques grandeurs que livre une analyse courante sur l'alcool, le sucre, l'acidité totale, l'acidité volatile, l'extrait. Ces indices renseignent mal sur la composition intime d'un vin, ses qualités organoleptiques, sa valeur alimentaire, et au point de vue technique, ses antécédents et son avenir. Il faut demander cette connaissance à des analyses plus précises portant sur des matériaux plus nombreux et mieux définis. Mais on n'est encore nullement assuré de connaître tous les constituants du vin, et on n'est pas en mesure d'en établir un bilan pondéral complet.

Le travail que nous présentons étudie précisément une classe de corps, qui sont parmi les plus importants et les plus abondants du vin, ceux qui constituent son caractère de solution acide. Le vin est, en effet, environ N/10 en acides libres, sa concentration en ions H_+ est voisine de 10^{-3}. Un certain nombre d'acides organiques et quelques acides minéraux concourent à cette acidité ; ils sont partiellement combinés aux bases du vin. C'est à son acidité élevée, qui le distingue de toutes les autres boissons, plus exactement à sa force acide, jointe à sa force alcoolique, que le vin doit la possibilité d'une très longue conservation.

Les corps à fonction acide sont peut-être les substances du vin les mieux connues ; ce chapitre de l'œnologie analytique a été en effet souvent prospecté et une bibliographie complète du sujet grouperait tous les noms de l'œnologie française et étrangère.

La partie physico-chimique de l'étude de l'acidité des vins peut être considérée comme acquise, après les apports de Th. Paul, Quartaroli, Dutoit *et* Duboux, Von der Heide *et* Baragiola, Ventre, Tarantola, Ferré, Genevois, Ribéreau-Gayon, Brémond, *et ne sera pas étudiée spécialement ici.*

Beaucoup plus volumineuse est dans la littérature la partie analytique publiée jusqu'à maintenant, mais elle apparaît cependant comme moins définitive, car beaucoup de méthodes de dosage trop inexactes et manquant de spécificité sont à réviser. A ce sujet nous pensons que si beaucoup de faits, en œnologie expérimentale, ont échappé aux observations ou ont été déformés, cela est dû très souvent à l'imperfection des procédés d'analyse utilisés. L'étude des dosages des divers éléments de l'acidité du vin, cations et anions organiques et minéraux, a été reprise systématiquement dans le premier chapitre. Nous avons cherché à appuyer les déterminations sur des réactions spécifiques des substances dosées ; pour chaque méthode les réactions de base ont été étudiées en faisant varier toutes les conditions possibles. Mais une méthode d'analyse n'est nullement établie dès qu'on possède une réaction caractéristique du corps à doser ; son application au vin, ou à tout autre milieu, réclame encore une mise au point longue et délicate et la recherche des diverses causes d'erreurs éventuelles, avant de procéder à une codification rigide et définitive, toujours indispensable. Nous avons été amené à adopter des procédés analytiques pour la plupart originaux, soit qu'ils résultent de modifications et

d'améliorations de méthodes déjà connues, soit qu'ils reposent entièrement sur des bases nouvelles.

La partie biochimique de l'étude des acides du vin est un sujet d'étude très vaste et nous n'envisageons la présente contribution que comme une introduction à l'étude de ces problèmes. La composition des acides du vin est réglée en premier lieu par celle de sa matière première, le raisin mûr, et se trouve donc sous la dépendance des processus de la formation du fruit et de sa maturation, qui relèvent de la physiologie végétale. Ils sont étudiés dans le deuxième chapitre et illustrés par d'amples documents analytiques. Les conditions climatologiques, la nature du cépage, du terrain, en sont les facteurs essentiels. Nous sommes ici dans un domaine où la recherche scientifique fait encore ses premiers pas. En dehors des observations empiriques communes, on possède en effet peu de chiffres relatifs à l'influence des facteurs atmosphériques : fraction d'insolation, température, régime des pluies, sur les processus de la maturation du raisin. Et pourtant, il faut songer qu'ils impriment au vin, beaucoup plus profondément que pour toute autre récolte, leurs particularités si variées et d'une manière extraordinairement sensible, car de la même façon qu'il n'y a pas, en une longue période de temps, deux années qui se ressemblent absolument au point de vue météorologique, il n'existe pas, non plus, deux millésimes d'une réussite exactement identique De même les relations qui lient la qualité du vin à la nature du sol du vignoble, à son exposition, sont d'une sensibilité si fine, qu'il a été possible d'établir dans une même région vinicole de sol homogène, comme le Médoc, un classement respecté depuis un siècle, comportant de nombreux échelons, et dont l'équivalent n'existe certainement pour aucun autre produit du sol. D'autre part, certains grands vins doivent leurs qualités d'équilibre au judicieux mélange de fruits de divers cépages, choisis par l'empirisme séculaire du vigneron sans doute mieux que ne pourrait le faire le biochimiste en s'appuyant sur des bases plus objectives, choix dont il serait cependant instructif de rechercher les raisons et de confirmer le bien-fondé.

Avec le comportement des acides organiques pendant la fermentation alcoolique, est abordé un chapitre de base non seulement de l'œnologie et des industries de fermentation, mais encore de la physiologie tout entière. S'il est évident en effet qu'une meilleure connaissance des phénomènes de la transformation du jus de raisin en vin se traduit toujours finalement par des progrès techniques dans la conduite de la vinification et dans le traitement des vins, il n'est pas douteux, non plus, que l'étude précise de la formation des sous-produits de la fermentation alcoolique, dont font partie certains acides, prise sous divers angles et conditions, éclaire les réactions intimes qui s'y poursuivent Le moût de raisin et le vin constituent précisément un milieu idéal pour ces études ; l'œnologie est tout aussi capable d'apporter des faits nouveaux à la physiologie des fermentations, que susceptible de bénéficier des acquisitions générales de celle-ci.

Le chapitre IV enfin rassemble les documents analytiques se rapportant à un très grand nombre de vins français, et aux fermentations lactiques d'affinement et de maladies, documents dont nous présentons tout d'abord les différents modes d'expression.

SUBSTANCES IONISABLES CONSTITUANT L'ACIDITE DU VIN

La composition complète des substances ionisables qui constituent l'acidité du vin, éléments minéraux et acides organiques, peut s'exprimer très clairement sous forme de différents bilans, permettant de constater si l'ensemble des déterminations concorde, si les méthodes analytiques ont un degré d'exactitude suffisant, si l'on n'a rien omis ou quelle est la proportion de l'indosé ; c'est une preuve finale. On peut se proposer d'effectuer l'une des opérations suivantes :

1° *Le* BILAN DES CATIONS ET DES ANIONS. *Cette balance des ions peut être effectuée de deux façons, toutes les concentrations étant, bien entendu, exprimées en milliéquivalents ou milliions par litre.*

a) *On peut faire d'une part la somme de tous les anions minéraux et de tous les anions organiques, déterminés chacun analytiquement, d'autre part la somme de tous les cations minéraux déterminés de même séparément, et de l'acidité de titration ou cation hydrogène. Ces deux sommes doivent être égales. On obtient ainsi le* bilan complet des cations et des anions, *exposé par le tableau ci-dessous pour le cas des vins. Les calculs relatifs aux moûts sont beaucoup plus simples car les acides tartrique, malique et citrique sont alors les seuls constituants organiques de l'acidité.*

On connaît depuis 1910 *le premier bilan complet des acides et des bases d'un vin, ainsi établi par* VON DER HEIDE *et* BARAGIOLA. *Depuis, de tels bilans ont été donnés par les*

mêmes auteurs en 1914, *pour deux vins allemands* (1) ; *par* Tonduz, *en* 1917 *pour deux vins suisses* (2) ; *par* Tarantola *en* 1932 *pour deux vins italiens* (3) ; *enfin par* Brémond, *en* 1937, *pour neuf vins algériens* (4).

b) *On peut encore, d'une manière moins complète mais aussi expressive, établir un bilan partiel, le* bilan acidimétrique *ou* bilan des acides organiques, *que représente le tableau* 2. *L'alcalinité des cendres, c'est-à-dire la quantité de carbonates contenus dans les cendres, additionnée de l'ammoniaque volatilisée pendant la calcination, représente les acides organiques qui sont salifiés dans le vin. La somme de l'alcalinité des cendres, de l'ammoniaque et de l'acidité de titration doit donc être égale à la somme des anions organiques déterminés chacun séparément, additionnée des anions minéraux titrables en même temps que les acides organiques, c'est-à-dire l'acide phosphorique et l'acide sulfureux des vins sulfités.*

Ces acides interviennent d'ailleurs de façon particulière dans les titrages. Dans le vin, la première fonction de l'acide phosphorique (pK 1,96) *est entièrement salifiée à* 10 % *près à pH* 3 ; *les* 4/5 *de la deuxième fonction* (pK 6,7) *sont titrés à* pH 7,4, *lorsqu'on se sert de la phénolsulfonephtaléine comme indicateur, et sont comptés dans l'acidité de titration Lorsqu'on détermine l'alcalinité des cendres avec l'hélianthine, la première fonction phosphorique est salifiée comme dans le vin, et il n'y a pas de correction à faire. Donc, d'une manière approchée, seule la deuxième fonction de l'acide phosphorique entre dans les bilans.*

Le comportement de SO_2 *est plus complexe, car l'acide sulfureux se trouve également dans le vin à l'état d'acide aldéhydesulfureux, acide*

TABLEAU 1

Bilan complet des anions et des cations du vin

Somme totale des anions		=	*Somme totale des cations*	
Anions organiques (*)	+ Anions minéraux	=	Cations minéraux	+ Cation H
Tartrique Malique Citrique Acétique Succinique Lactique Esters acides	Phosphorique Chlorhydrique Sulfurique Sulfureux Silicique		Potassium Sodium Calcium Magnésium Aluminium Fer, Cuivre, etc. Ammonium	Acidité de titration

TABLEAU 2

Bilan des acides organiques du vin

Somme des anions		=	*Somme des cations*
Anions organiques	+ Anions minéraux titrables	=	Acidité de titration + Alcalinité des cendres + NH_4
Tartrique Malique Citrique Acétique Succinique Lactique Esters acides	1 fonction phosphorique 2 fonctions SO_2 libre 1/2 SO_2 combiné		

(*) La présence de quelques autres acides a été indiquée dans les moûts de raisin et les vins : acides gluconique, glycuronique, glyoxylique, glycolique, oxalique, ascorbique, dioxytartrique, dioxymaléique, etc. Ils n'existent dans les moûts et les vins que nous avons analysés, qu'à des concentrations inférieures à 0,002 N et sont donc quantitativement négligeables dans l'établissement des bilans acidimétriques. Mais le rôle biologique de certains d'entre eux peut être considérable et certains peuvent avoir dans les équilibres d'oxydoréduction du vin une fonction essentielle.

fort dont la constante de dissociation est voisine de celle de la première fonction de l'acide sulfureux, et qui par conséquent se trouve presque entièrement salifié dans le vin. Dans l'acidité de titration, on titre à pH 7,4 *les trois quarts environ de la deuxième fonction de l'acide sulfureux* (pK 7,08). *Au cours de l'évaporation du vin pour la détermination de l'alcalinité des cendres, l'acide sulfureux libre est volatilisé et sa première fonction salifiée dans le vin libère la quantité de base correspondante. Pratiquement en négligeant* 25 % *de* SO_2 *libre non titré à* pH 7,4, *on peut compter dans le bilan acidimétrique les deux fonctions de* SO_2, *une qui augmente l'acidité de titration, l'autre qui augmente l'alcalinité des cendres.*

Expérimentalement on peut voir qu'en moyenne 75 % *seulement de l'acide sulfureux combiné aux fonctions aldéhydiques, donc monovalent, est volatilisé au cours de l'évaporation du vin, comme l'a observé également* Brémond ; *la quantité qui reste dans l'extrait se retrouve dans les cendres à l'état de sulfates, donc bivalent. En fin de compte l'alcalinité des cendres n'est donc augmentée que d'approximativement la moitié de l'acide aldéhydesulfureux.*

C'est selon ces principes que nous avons compté les acides phosphorique et sulfureux dans les bilans très précis reproduits dans le chapitre IV.

Des bilans acidimétriques corrects ont été donnés, en plus des auteurs déjà cités, par Fischer, *en* 1928, *pour deux vins suisses* (5).

On connaît donc à ce jour les bilans acidimétriques tout au plus pour une vingtaine de vins étrangers et absolument aucun pour les vins français ; aucun bilan non plus n'a encore été publié pour des moûts de raisin. Comme le soulignent MM. Genevois *et* Ribéreau-Gayon *dans un mémoire sur les équilibres ioniques dans les moûts et les vins* (6), *une étude analytique considérable reste donc à faire sur les divers vins français. La documentation que nous donnons dans ce travail pour neuf cépages et pour plus de* 140 *vins français, pour lesquels les bilans des acides organiques ont été établis, constitue un premier effort pour combler cette lacune.*

Notons encore qu'aucun auteur n'a fait intervenir dans les bilans les acides dibasiques dont une fonction est estérifiée, qui échappent aux dosages et dont les vins peuvent contenir de 2 *à* 5 *milliéquivalents, comme nos travaux sur les esters du vin l'ont montré. Ce sont les acides éthyltartrique, éthylmalique, éthylsuccinique.*

Cependant quelques résultats analytiques de Laborde, *à Bordeaux publiés en* 1917 (7), *sont assez détaillés et précis pour être dressés sous forme de balance approximative des acides, après avoir été recalculés en milliéquivalents. Ces travaux de* Laborde *paraissent complètement oubliés et nous pensons qu'ils méritent d'être reproduits ici* (tableau 3). *Ils sont une première tentative faite en France d'analyse détaillée des acides organiques. Malheureusement les données manquent en ce qui*

TABLEAU 3

Bilans acidimétriques de 4 vins français calculés d'après les analyses de Laborde (1917)

	ROUGE GIRONDE 1916	ROUGE DORDOGNE 1915	BLANC GIRONDE 1915	BLANC AUDE 1916
Alcool	10°4	8°0	10°1	10°5
Acidité totale	90	73	122	88
Alcalinité des cendres	12,8	27,6	12,4	10,0
Somme des cations	*103*	*101*	*134*	*98*
Acide tartrique	27,2	22,1	37,3	38,4
Acide malique	17,2	6,7	42,5	7,4
Acide acétique	11,0	34,7	14,7	8,6
Acide succinique	12,7	11,0	11,7	10,3
Acide lactique	21,1	15,5	11,8	21,7
Somme des anions organiques	*89*	*90*	*118*	*86*
Acides indosés	14	11	16	12

concerne les teneurs en acide phosphorique, en acide sulfureux et en ammoniaque, et naturellement en esters acides.

Ces chiffres montrent que 10 *à* 15 *milliéquivalents d'acides, soit* 10 % *environ, demeuraient indosés. Mais si on suppose la présence de* 4 *à* 5 *milliéquivalents d'acide phosphorique et de* 2 *à* 3 *milliéquivalents d'esters acides, les quelques milliéquivalents d'ammoniaque et d'acide sulfureux se compensant, et d'autre part de ce que* Laborde *titrait l'acidité au-dessus de* pH 7,4 *au moment où floculent les sels de Ca des matières tannoïdes, selon la méthode de* Pasteur, *et obtenait de ce fait des chiffres d'acidité totale un peu trop élevés, on peut estimer que les résultats de* Laborde *sont suffisamment précis et témoignent de la grande habileté de cet œnologue.*

2° *Le* bilan physico-chimique des acides *indique d'une façon quantitative l'état des divers acides dans le moût ou le vin considéré. Ces calculs nécessitent la connaissance du pH du milieu et de la constante de dissociation des divers acides, qu'il est commode de représenter par le symbole pK.*

La formule la plus simple, et que nous avons employée dans ces calculs, est la suivante :

$$\log \frac{S}{A} = pH - pK$$

qui donne le rapport $\frac{S}{A}$ *de la concentration moléculaire S de l'acide neutralisé, c'est-à-dire du sel, à la concentration moléculaire A de l'acide libre.*

C'est, il est vrai, la formule la moins correcte parce qu'elle suppose que la dissociation des sels est complète, ce qui n'est exact qu'à 10 % *près environ ; cependant elle donne en valeur absolue des résultats très voisins de la méthode de calcul de* Dutoit *et* Duboux *qui est moins schématique.*

TABLEAU 4

Pourcentages approximatifs des acides organiques du raisin et du vin à l'état libre calculés en fonction du pH (*)

pH	Acide tartrique 1 pK 3,01	Acide tartrique 2 pK 4,05	Acide malique 1 pK 3,46	Acide malique 2 pK 5,05	Acide citrique 1 pK 3,08	Acide acétique et acide citrique 2 pK 4,75 - 4,76	Acide succinique 1 pK 4,18	Acide succinique 2 pK 5,23	Acide lactique pK 3,81
2,75	64	95	83	100	68	99	96	100	92
2,80	62	94	82	100	66	99	96	100	91
2,85	59	94	80	100	63	99	95	100	90
2,90	56	93	78	99	60	99	95	100	89
2,95	53	92	76	99	58	98	94	100	88
3,00	51	92	74	99	55	98	93	100	87
3,05	48	91	72	99	52	98	93	100	85
3,10	45	89	69	99	50	98	92	100	83
3,15	42	88	67	99	46	97	92	99	82
3,20	39	88	65	99	43	97	91	99	80
3,25	37	86	62	98	40	97	89	99	78
3,30	34	85	59	98	37	96	88	99	76
3,35	31	83	56	98	35	96	87	99	74
3,40	29	82	53	98	32	95	85	99	72
3,45	27	80	50	97	30	95	84	98	70
3,50	24	78	48	97	27	94	83	98	67
3,55	22	76	45	97	25	94	81	98	65
3,60	20	74	42	96	23	93	79	98	62
3,65	19	71	39	96	21	92	77	97	59
3,70	18	69	37	96	19	92	76	97	56
3,75	15	67	34	95	17	91	74	97	54

(*) Calculés d'après la formule simplifiée $\log \frac{S}{A} = pH - pK$, qui admet que les sels des acides organiques, acides faibles saturés par une base forte, sont entièrement dissociés, ce qui n'est exact qu'à 10 p. 100 près. Il n'a pas été tenu compte de l'action de l'alcool sur la dissociation des acides.

D'ailleurs avec l'une ou l'autre de ces méthodes de calcul basées sur la loi d'action de masses, les résultats restent au fond approximatifs à cause des hypothèses faites, de l'incertitude des valeurs de pK pour les acides en milieu alcoolique et ,dans le cas des acides dibasiques, de l'incertitude des valeurs de K pour la deuxième fonction. Mais dans une solution étendue et appliquée aux acides faibles, elles rendent compte des phénomènes avec une précision largement suffisante.

Pour faciliter la conduite des calculs, nous avons reproduit dans le tableau 4 les pourcentages approximatifs des acides organiques du vin à l'état libre en fonction du pH.

Le total des acides libres ainsi calculés doit égaler l'acidité de titration et le total des acides organiques salifiés doit égaler la somme alcalinité des cendres + azote ammoniacal, en tenant compte du rôle des anions minéraux. L'acidité de titration est corrigée d'une fonction phosphorique et d'une demi-fonction de l'acide sulfureux libre ; l'alcalinité des cendres est également trop forte d'une fonction de l'acide sulfureux libre et de la moitié environ de l'acide sulfureux combiné (puisque 75 % de l'acide aldéhydesulfureux s'évaporent et que 25 % donnent des sulfates).

3° *Le* BILAN D'UNE TRANSFORMATION *dans laquelle les acides sont formés ou détruits, transformés ou précipités, permet de constater si dans les dosages effectués, on a saisi toutes les réactions intervenant dans cette transformation ; un phénomène n'est parfaitement connu que lorsque le bilan des transformations est correctement établi. Il peut se définir ainsi : la somme algébrique des variations des constituants acides du vin ou du moût au cours de la transformation, doit égaler la somme algébrique des variations de l'acidité de titration et de l'alcalinité des cendres. Nous donnons au cours de cette étude de tels bilans pour les diverses fermentations du vin.*

BIBLIOGRAPHIE

(1) VON DER HEIDE et BARAGIOLA, *Landw. Jahrbuch*, 1910, 1021. *Z. f. Anal. Chemie*, 1914 (53), 249 et 1923 (62), 34.

(2) TONDUZ, *Trav. Chim. aliment. Hyg.* (*Suisse*), 1920 (11), 44.

(3) TARANTOLA, *Ann. Sperim agrar. Italia*, 1932, (7), 213.

(4) BRÉMOND, *Contribution à l'étude analytique et et physico-chimique de l'acidité des vins*, Thèse Sciences, Alger, 1937.

(5) FISCHER, *Zur Kenntnis des braunen Bruches der Weine*, Thèse, Zurich, 1928.

(6) GENEVOIS et RIBÉREAU-GAYON, *Ann. Brass. Distill.*, 1933 (31), 247.

(7) LABORDE, *P. V. Soc. Sci. phys. Bordeaux*, 1917

Voir encore sur l'application aux vins de la chimie-physique :

TH. PAUL, *Nahrungsmittelchemie mit besonderer Berücksichtigung des modernen physicalisch-chémischen Lehren*, Leipzig, 1914, p. 87.

QUARTAROLI, *Staz. Sperim. agrar. Italia*, 1906 (39), 993, et 1907 (40), 328.

DUTOIT et DUBOUX, *L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique*, Rouge édit., Lausanne, 1912.

VENTRE, *Ann. Ecole nat. Agr. Montpellier*, 1925, (18), 89.

FERRÉ, *Congrès de Chimie Industrielle*, 1925.

CHAPITRE PREMIER

Etude des méthodes de dosage des constituants de l'acidité des vins

NOUS étudierons d'abord les dosages des cations considérés globalement dans l'acidité de titration et l'alcalinité des cendres, et du cation ammonium, puis la détermination des divers anions, organiques et minéraux. La connaissance de ces divers constituants de l'acidité permet l'établissement du bilan acidimétrique d'un vin obtenu lorsque la somme des anions dosés individuellement égale la somme des cations.

La mesure de l'acidité réelle, ou concentration en ions H+ que représente le symbole pH, n'est pas étudiée ici ; elle a fait l'objet de travaux récents (1). **Le pH du vin s'obtient aisément avec l'électrode à quinhydrone ; l'auteur a indiqué en 1937 une méthode chimique basée sur l'hydrolyse de l'acétal** (2).

I. — DOSAGES DES CATIONS

a) Acidité de titration

L'électrotitrimétrie doit fournir à l'œnologie la méthode étalon pour évaluer l'acidité totale des vins et a sa place dans l'analyse officielle des vins. Seule elle permet l'évaluation rigoureuse de l'acidité à pH 7,07.

L'acidité totale ou acidité de titration d'un vin est une donnée des plus courantes et cependant il est difficile d'en exprimer une définition tout à fait rigoureuse, ne comportant pas une large part de convention. Il est d'abord impossible d'envisager une telle définition sans avoir recours aux notions de chimie-physique ; la théorie de la saturation des acides par les bases se trouve dans tous les ouvrages de chimie-physique et a été récemment appliquée au vin par Genevois et Ribéreau-Gayon (1), Brémond (2), Jaulmes (3). Nous ne reviendrons pas sur ces notions fondamentales.

Une définition qui paraît la plus exacte et est, à vrai dire, la seule possible à formuler, est celle de Ferré (4) : « L'acidité totale d'un vin correspond à la quantité d'acide (exprimée en SO_4H_2 monohydraté ou en centimètres cubes N par litre) représentant l'alcali nécessaire pour amener ce vin, privé de son gaz carbonique, à une concentration en ions H égale à celle de l'eau 10^{-7} ». La neutralité ainsi définie correspond à une solution contenant le même nombre d'ions H^+ et OH^-, soit de pH 7,07 à 18° (*).

Actuellement une seule méthode peut donner avec rigueur l'acidité de titration répondant à la définition de Ferré, c'est la méthode électrométrique. Comme l'indiquent MM. Genevois et Ribéreau-Gayon (1), au point de vue physico-chimique, la seule manière rigoureusement correcte d'opérer la titration d'un vin, consisterait à construire la courbe d'électrotitration, c'est-à-dire à mesurer le pH après chaque addition d'alcali, à établir la courbe des pH du vin d'après la quantité d'alcali ajoutée. Aucun des indicateurs usuels ne vire en effet au point de neutralité théorique ; le tournesol, qui n'est pas une substance chimiquement définie, vire sur une échelle trop étendue de pH pour permettre un titrage précis ; la phénolsulfonephtaléine vire du jaune au rouge vers pH 7,3 ; la phénolphtaléine vire au rouge au-dessus de pH 8,5. La phénolsulfonephtaléine est donc l'indicateur qui donne actuelle-

(*) La neutralité de l'eau se modifie d'ailleurs sensiblement en fonction de la température :

à 15°	pH 7,11
18°	7,07
20°	7,03
22°	7,00
25°	6,95
30°	6,86

ment les résultats les plus proches de cette définition, généralement à 1 ou 2 milliéquivalents près. Elle a été recommandée par Gille (2).

La méthode électrométrique a en outre un très gros avantage de précision et de sensibilité. Il existe avec les indicateurs un certain quotient d'appréciation qui varie suivant l'opérateur ; d'une manière générale la colorimétrie permet d'évaluer le pH seulement à 0,2 près et souvent dans les milieux très colorés à peine à 0,5 près. La sensibilité des procédés électriques est 10 ou 20 fois plus grande ; elle permet l'évaluation du 1/2 milliéquivalent. Cette sensibilité paraît être d'ailleurs un maximum car le pH du vin à neutralité n'est pas stable dans le temps ; des réactions interviennent, imperceptibles avec les indicateurs, qui libèrent des petites quantités d'acides ; le titrage doit être conduit rapidement, en 30 secondes.

L'électrotitrimétrie convient aux milieux très colorés ; Clark l'a appliquée à la détermination de l'acidité des jus de fruits (1919) ; récemment Brémond a utilisé la méthode différentielle avec l'électrode à quinhydrone pour ce dosage (6). On peut encore employer le montage par opposition de Poggendorf ; le potentiomètre est ajusté à l'avance sur le point neutre et on ajoute la liqueur titrée de soude jusqu'à ce que l'électromètre capillaire n'accuse plus le passage du courant. Le procédé est encore plus simple avec un potentiomètre à cadrans.

En milieu alcoolique le point neutre est un peu différent de 7,07 ; en diluant 10 fois la prise d'essai, on rend négligeable cette influence de l'alcool.

Cette technique constitue une méthode étalon ou de rélérence ; elle devrait être adoptée comme méthode officielle dans l'analyse des vins.

Cependant la titration à pH 7,07 ne correspond pas exactement au moment où tous les acides du vin sont neutralisés. A ce pH la troisième fonction de l'acide citrique est encore libre à 20 % près, la deuxième fonction de l'acide phosphorique, la deuxième de l'acide sulfureux sont à moitié neutralisées ; du fait des phénomènes d'hydrolyse, on calcule que les acides tartrique et malique en concentration N/50 ne sont entièrement salifiés respectivement qu'à pH 8,2 et 8,7 ; l'acide acétique en concentration N/ 100, qu'à pH 8,35.

Mais en réalité, il n'est pas possible de fixer un pH auquel toutes les fonctions libres de tous les acides du vin seraient neutralisées ; il faudrait dépasser pH 11 ; la consommation d'alcali par les polyphénols, les acides aminés, les sucres et par l'effet de dilution serait alors considérable. Il n'est donc pas possible par exemple de donner de l'acidité la définition suivante: « L'acidité totale d'un vin est représentée par la quantité d'alcali nécessaire pour amener tous les acides du vin à l'état de sels neutres ».

La phénolphtaléine, dont le choix comme indicateur acidimétrique pour titrer l'acidité du vin paraîtrait assez justifié parce qu'elle vire au rouge lorsque les acides du vin sont en majeure partie salifiés, titre encore les matières tannoïdes et anthocyaniques. En somme il n'est pas possible de titrer par la soude tous les acides du vin et rien que ces acides, ni de les séparer par classes titrables séparément (à ce sujet, la méthode de titration de l'acide tartrique à pH 4,05 indiquée par Canals et Mlle Vergnes (7)

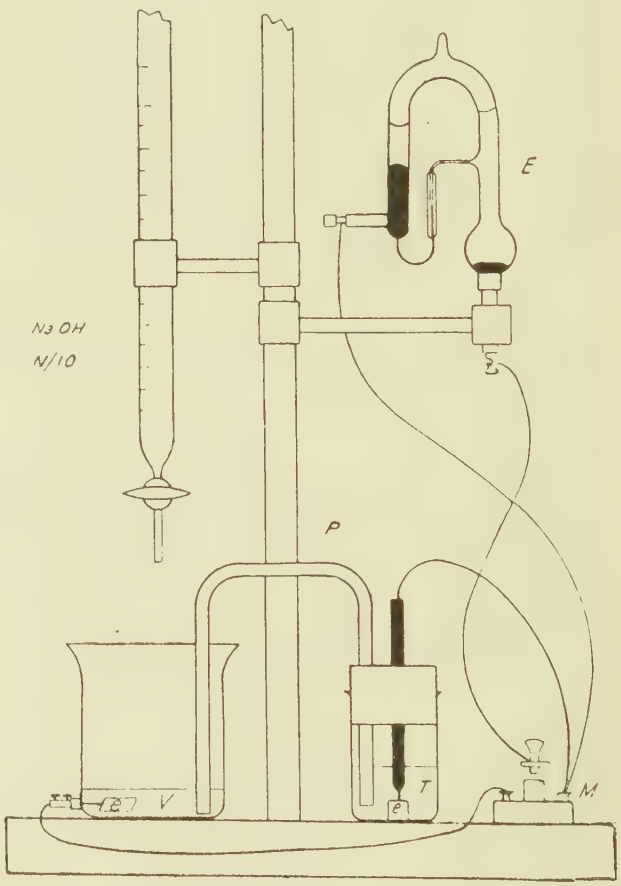

Fig. I. — *Détermination de l'acidité de titration d'un vin par électrométrie*

Montage pour la méthode différentielle de Brémond. e, électrodes de platine de 1 cm² ; E, électromètre capillaire ; M, manipulateur ; T, solution tampon neutre de pH 7,07 saturée de quinhydrone; V, prise d'essai du vin à titrer, saturée de quinhydrone ; P, tube de verre en U rempli de KCl en solution saturée servant de pont et reliant les deux demi-piles ainsi constituées.

L'électromètre capillaire est sensible à la différence de potentiel entre les demi-piles V et T. On ajoute NaOH en solution N/10 jusqu'à ce que l'appareil de zéro n'indique plus le passage sensible de courant ; à ce moment le vin a été amené au même pH que la solution neutre, soit 7,07.

ne peut être retenue). La courbe de neutralisation d'un vin est une courbe continue ne présentant pas d'angles nets. Cependant c'est vers pH 7,0-7,5 que le coefficient tampon du vin est le plus faible, c'est-à-dire que c'est à pH 7,0 qu'il faut proportionnellement le moins de solution alcaline pour augmenter le pH, que le titrage est en somme le plus sensible. A pH 8,0-8,5 le pouvoir tampon est déjà plus élevé, parce qu'on titre, entre autres, les acides-phénols qui ont un certain effet tampon.

Pour éviter de compter ces acides très faibles dans les bilans que nous avons établis, nous avons employé comme indicateur par touches extérieures, la phénolsulfonephtaléine (pH 7,3), et souvent comparativement la méthode électrométrique (pH 7,07), qui donne des chiffres de 1 ou 2 milliéquivalents plus faibles. Nous utilisons dans ce cas commodément un bêcher de 250 cm^3 de forme basse traversé à la partie inférieure par un fil de platine soudé et terminé par une lame de platine de 1 cm^2 environ (fig. 1).

Nous avons encore appliqué l'électrométrie qui permet de neutraliser 50 cm^3 de vin à 0,2 cm^3 N/10 près, au dosage des acides aminés par formoltitration et au dosage des esters totaux par saponification.

b) Dosage de l'alcalinité des cendres

Le chiffre brut de l'alcalinité des cendres indique en première approximation la quantité des acides organiques salifiés du vin. En première approximation seulement, car on doit tenir compte de la quantité d'ammoniaque volatilisée au rouge sombre, de la formation d'acide sulfurique à partir de l'acide sulfureux des vins sulfités, et avec certains modes de titration, d'une ou deux fonctions phosphoriques.

Au cours de la calcination, les sels des acides organiques sont transformés en carbonates ; en titrant, soit directement par une solution acide, soit en retour, les carbonates sont déplacés et on obtient l'alcalinité correspondante. Mais suivant l'indicateur employé les phosphates interviennent différemment : à pH 4,0 avec l'hélianthine, seule est saturée la première fonction phosphorique, comme elle l'est dans le vin, et il n'y a pas de correction à faire ; par contre à pH 9,0 avec la phénolphtaléine, la seconde fonction phosphorique est titrée et diminue d'autant l'alcalinité trouvée. Dans le but d'obtenir un virage plus net, la méthode Farnsteiner précipite les phosphates avant le titrage : on doit alors ajouter à l'alcalinité trouvée deux fonctions phosphoriques.

La correction due à l'acide sulfureux n'est pas aussi simple à fixer. La première fonction de l'acide sulfureux bivalent (pH 1,77) est pratiquement salifiée dans le vin. Logiquement SO_2 étant volatilisé au cours de l'évaporation du vin, libère la quantité correspondante d'alcali. Mais si le vin a été saturé d'oxygène, il peut se former au début du chauffage presque 1 milliéquivalent d'acide sulfurique. Les acides aldéhydesulfureux et glucosesulfureux sont des acides forts, presque entièrement salifiés dans le vin ; l'expérience montre que leur évaporation n'est pas totale et que très approximativement un quart de l'acide sulfureux ainsi combiné se retrouve à l'état de sulfates dans les cendres ; le calcul de la correction offre, de ce fait, une cause supplémentaire d'approximation.

c) Dosage du cation ammonium

L'ammoniaque ne se trouve pas dans le vin à l'état de NH_3, mais à l'état de sels de la base NH_4OH, ou hydroxyde d'ammonium. Son dosage consiste, on le sait, à déplacer cette base par un alcali approprié et à recueillir NH_3 par distillation. La connaissance de la fraction de NH_4OH qui se trouve à l'état libre, et par conséquent distillable, à un pH donné, et la volatilité du gaz ammoniac à la distillation, sont des données très utiles à l'application du dosage du cation ammonium à des milieux variés.

La chimie-physique renseigne sur l'état de NH_4OH en fonction de la concentration en ions OH. Son pK est voisin de 9,4 (9,38 Lunden ; 9,5 Vlès), ce qui pratiquement signifie que pour cette valeur de pH, NH_4OH est pour moitié à l'état libre et pour moitié à l'état salifié. Voici, à titre d'indication, la fraction approximative de la base NH_4OH se trouvant à l'état libre suivant le pH de la solution, telle que la livrent les calculs :

*p*H 6,4	NH_4OH libre 0,1 %
7,4	1 —
8,4	10 —
9,4	50 —
10,4	90 —

L'expérience montre que la très grande volatilité de NH_3 permet sa séparation rapide d'un milieu simple dans lequel la proportion à l'état libre atteint seulement un centième de la quantité totale, milieu dont la réaction peut être même légèrement acide. Il semble par exemple qu'il suffirait de neutraliser un liquide, de l'additionner d'une solution tampon phosphatée suffisamment concentrée de pH 7,5 et d'en distiller les 9/10 pour recueillir tout NH_3. Mais

ce mode opératoire n'est pas applicable au vin et aux liquides biologiques complexes, car il est impossible de tamponner à de tels pH ces solutions soumises à l'ébullition. Le vin et surtout le moût de raisin contiennent, en effet, des substances qui, à chaud en milieu alcalin, sont décomposées avec une importante formation d'acides. Au premier rang de ces substances doivent être placés les sucres dont la destruction par les alcalis est un fait d'observation bien connu. Le glucose et le lévulose des vins sont décomposés à l'ébullition avec un lait de chaux en donnant les acides formique et acétique notamment ; ils le sont même à froid de façon appréciable en quelques minutes à pH 10. La quantité d'alcali ainsi saturée est souvent énorme ; 25 cm^3 de moût de raisin neutralisé ont consommé à l'ébullition plus de 75 cm^3 de soude normale ajoutés peu à peu au fur et à mesure de la neutralisation du liquide. On comprend qu'il soit difficile à 100° de fixer l'alcalinité de ces liquides au-dessus de pH 7.

Pratiquement se justifie donc l'emploi, pour déplacer NH_3, d'un large excès de certains sels alcalins ou de base faible ou très peu soluble, la magnésie par exemple, qui tout en maintenant une large réserve alcaline, sont incapables de dépasser un certain pH au delà duquel l'hydrolyse des composés azotés organiques devient très importante.

Les résultats donnés par Froidevaux (2) montrent en effet très clairement qu'il est impossible d'éviter l'action hydrolytique qu'exerce la base employée sur la molécule azotée. Cet auteur a donné une méthode permettant de mesurer l'hydrolyse et de compenser l'erreur qu'elle entraîne. Elle consiste à distiller le milieu, à volume constant, en recueillant le distillat par fractions ; on poursuit la distillation après le départ complet de NH_3 ; l'ammoniaque trouvée à ce moment dans les dernières fractions de distillat donne la constante d'hydrolyse, dont on corrige le chiffre initial. En ce qui concerne le vin, cette hydrolyse peut être négligée, les corrections à effectuer étant presque toujours inférieures au milligramme.

On peut donc considérer le dosage du cation NH_4 dans le vin, par distillation directe en présence de magnésie, comme étant d'une bonne spécificité, si l'on renonce à vouloir exprimer le dixième de milligramme.

Mode opératoire. — Suivant la teneur en cation ammonium et la précision que l'on désire obtenir, on peut opérer sur une prise d'essai de 25 à 200 cm^3 de liquide. On ajoute un poids de MgO finement pulvérisé 3 à 4 fois supérieur à celui qui est nécessaire pour neutraliser le liquide dans le cas de vins secs, et 5 ou 6 fois supérieur dans le cas de vins liquoreux, ce qui représente de 1 à 3 gr. de MgO pour 100 cm^3 de liquide. On porte le volume à environ 200 cm^3 avec de l'eau distillée, on distille sous pression normale dans un ballon de 1 litre, et on recueille la moitié du volume du liquide, en recevant le distillat dans un excès d'acide sulfurique. Les vins liquoreux doivent être largement dilués ; on a en outre intérêt à pousser davantage la distillation.

On chasse l'alcool du distillat par ébullition et on reprend ensuite le résidu acide pour le soumettre à une nouvelle distillation après l'avoir alcalinisé par la soude. On reçoit dans 20 cm^3 d'acide sulfurique N/20 titré. On titre l'acide restant par la soude N/20, à la fin de la distillation, en présence d'hélianthine. 1 cm^3 de soude N/20 correspond à 0,85 mgr. de NH_3 ou 0,70 de N.

II. — DOSAGES DES ANIONS ORGANIQUES

Les méthodes de dosage des acides organiques que nous indiquons, dont certaines sont entièrement originales comme celle de l'acide malique, dérivent toutes de l'étude de l'oxydation manganique de ces acides. Mestrezat étudia en 1907 le titrage par le permanganate des acides malique et tartrique (1) et donna les coefficients d'oxydation ou quantités d'oxygène consommées par une molécule d'acide, dans différentes conditions à chaud, en milieu sulfurique : titrage direct, par retour et en milieu acide, puis alcalin. En 1913, Mathieu et Ferré complétèrent ces mesures pour l'acide citrique (2). Leulier et Dorche ont recherché les conditions de l'oxydation de l'acide citrique en eau et gaz carbonique ; ils opèrent à froid en milieu acide, puis alcalin (3). On trouve dans Kolthoff (4) les coefficients d'oxydation en milieu alcalin à froid, condition dans laquelle l'oxydation des acides serait complète.

Cependant bien que ces coefficients soient différents pour ces trois acides et différents aussi suivant les conditions d'oxydation, il n'est pas possible d'obtenir avec une précision suffisante dans leurs mélanges, les différentes concentrations de chacun d'eux par résolution d'un système de trois équations. De plus, il existe dans les vins des substances souvent difficilement séparables de ces acides, telles que les acides-phénols, les protéides, les pectines et les gommes, dont les molécules consomment précisément des quantités d'oxygène proportionnellement beaucoup plus importantes.

En conséquence, il nous a paru souvent beaucoup plus rationnel et spécifique de mesu-

rer, non pas la quantité totale d'oxygène consommé, mais un produit bien défini de cette oxydation. C'est ainsi que furent mis au point les dosages de l'acide lactique et de l'acide malique par formation d'éthanal, de l'acide citrique par formation d'acétone. Pour les acides lactique et citrique ces réactions (réaction de Friedemann et réaction de Kogan) étaient déjà utilisées à ces dosages, mais nous avons précisé les conditions dans lesquelles elles sont quantitatives, notamment en employant comme catalyseur de démarrage le sulfate de manganèse pour l'oxydation de l'acide lactique, et en opérant de plus à un pH défini pour l'acide citrique. Le dosage de l'acide malique par formation d'éthanal constitue la base d'une méthode nouvelle ; nous avons établi que le rendement est quantitatif au-dessus de pH 3;2.

Le dosage de l'acide succinique est encore une application de l'oxydation manganique, à laquelle résiste cet acide, alors que les autres sont détruits. Dans le dosage de l'acide tartrique par précipitation à l'état de racémate, l'analyse se termine également par un titrage manganimétrique.

a) Dosage de l'acide tartrique

Les méthodes dites au « bitartrate » ne sont ni exactes, ni spécifiques, et doivent être abandonnées au profit des méthodes au « racémate ». Cependant les méthodes au racémate n'utilisant dans un but de simplification, qu'une seule précipitation, donnent des résultats très inexacts. Il faut purifier le précipité. La méthode Kling, à double précipitation, incertaine dans le cas des vins pauvres en acide tartrique, est améliorée en substituant à la précipitation de purification par l'acétate de calcium, dans un tampon d'acétate de sodium, la précipitation par neutralisation avec NH_3.

L'acide tartrique peut être évalué dans les moûts et les vins par deux types principaux de méthodes : les méthodes basées sur la précipitation de l'acide tartrique à l'état de bitartrate de potassium, et les méthodes basées sur la formation d'acide racémique à partir de l'acide *d*-tartrique du vin, en présence d'un excès d'acide *l*-tartrique, et précipitation à l'état de racémate de calcium.

Les premières méthodes sont soumises à deux importantes causes d'erreur. D'une part, la précipitation du bitartrate de potassium est incomplète. En effet, sa solubilité dans l'eau est assez importante : 4,9 gr. par litre. Elle est encore considérablement augmentée en présence des acides malique et lactique, dans une mesure qu'il est difficile de chiffrer exactement, par conséquent de corriger.

D'autre part, des substances acides étrangères et surtout du malate acide de potassium, accompagnent le précipité de bitartrate, en quantités d'autant plus grandes que les conditions permettent justement une précipitation du bitartrate plus poussée.

De plus ces méthodes deviennent inapplicables dans le cas des moûts ou des vins liquoreux. Ici, en effet, la méthode par concentration Pasteur-Reboul, la moins mauvaise parmi les méthodes à la crème de tartre, ne convient plus, la cristallisation étant souvent nulle dans les sirops obtenus, et seule peut être utilisée la méthode Berthelot-de-Fleurieu, par précipitation dans un mélange alcool-éther. Mais il est connu que cette méthode donne des résultats déficitaires. Les chiffres obtenus dans les milieux sucrés sont pour ces raisons très incertains.

Les méthodes au racémate sont au contraire fondées sur une réaction véritablement spécifique de l'acide tartrique du vin. On sait que cet acide est l'isomère droit (acide *d*-tartrique), combinable molécule à molécule à l'isomère gauche (acide *l*-tartrique) pour donner l'acide racémique, dont l'ion Ca permet la précipitation pratiquement complète, le racémate de calcium étant, après l'oxalate, le plus insoluble des sels de calcium des acides organiques (solubilité : 30 mgr. par litre d'eau, d'après Pato).

La combinaison acide droit-acide gauche est réversible et, en solution diluée, la proportion d'acide racémique formé est faible. La précipitation complète de l'acide droit en présence d'un léger excès d'acide gauche n'est permise que grâce à la grande insolubilité du racémate de calcium, dont la précipitation, par rupture d'équilibres successifs, amène la réaction jusqu'à épuisement. Ceci en vertu de la loi d'action de masses. De la même façon, un excès d'ions Ca est également nécessaire.

Pour être exact, il faut dire que cette spécificité des méthodes au racémate ne s'applique réellement qu'à la formation de l'acide racémique. L'ion Ca, à proprement parler, n'est pas un réactif spécifique de cet acide ; il ne provoque pas sélectivement sa précipitation et, en fait, le premier précipité obtenu est toujours souillé de *l*-tartrate de Ca, qui fausse le dosage; mais il est possible de réaliser la purification et la séparation quantitative du racémate de calcium par une seconde précipitation.

La précipitation du racémate n'est pas entravée dans les milieux sucrés, d'autant moins

qu'habituellement le liquide est dilué pour le dosage.

L'idée première d'une précipitation de l'acide tartrique du vin à l'état de racémate de calcium, revient à Pasteur (1), qui a indiqué une technique permettant plutôt des comparaisons que des évaluations absolues.

Kling a rendu pratique cet élégant procédé; on connaît sa méthode, publiée en 1910 (2), dont nous rappellerons brièvement les grandes lignes.

Une prise diluée de la solution à doser est additionnée successivement d'un léger excès de tartrate gauche d'ammonium et d'un certain volume d'une solution acétique d'acétate de calcium. Après précipitation complète, on sépare le précipité par filtration. Il contient à côté du racémate de calcium correspondant à l'acide droit à doser, une certaine proportion de *l*-tartrate de calcium, qu'une seconde précipitation a pour mission d'éliminer. A cette fin, le précipité lavé à l'eau froide, est dissous dans une solution chlorhydrique, d'où l'addition d'une solution tampon d'acétate de calcium précipite l'ion racémate seul. Après ébullition et refroidissement, le nouveau précipité est séparé, lavé, dissous, et finalement titré au permanganate en milieu sulfurique. Cette technique comporte donc deux précipitations successives.

En 1911, Kling et Gobert (3) montrèrent qu'elle était également applicable à des milieux très pauvres en acide tartrique, comme les cidres par exemple, en diminuant les doses de réactifs employées ; ses avantages sur les méthodes au bitartrate sont ici encore plus manifestes.

Mais cette technique étant longue du fait de la double précipitation, Kling et Lassieur cherchèrent à la simplifier (4). Ces auteurs pensèrent qu'en diminuant l'excès de tartrate gauche ajouté, l'erreur due à sa précipitation par l'ion Ca pouvait être réduite jusqu'à devenir négligeable ou tout au moins facile à corriger. Une correction fixe de 0,2 gr. compense l'erreur due à une faible précipitation inévitable de *l*-tartrate de calcium.

En 1933, Semichon et Flanzy (5) ont proposé une modification du procédé précédent en remplaçant l'acétate par une solution saturée de sulfate de Ca. Dans ces conditions l'ion racémate seul serait précipité, et il n'y aurait pas entraînement de *l*-tartrate de Ca.

En recherchant la technique la plus sûre, nous avons été amené à faire sur les méthodes au racémate quelques observations que nous avons publiées en 1936 (6). Nous nous sommes rendu compte que les méthodes simplifiées donnent des résultats inexacts, parfois même très inexacts, quel que soit le sel de Ca employé comme précipitant, et qu'il convient de revenir à la technique initiale de Kling ; celle-ci d'ailleurs, quoique souvent satisfaisante, peut être encore précisée et améliorée.

Pato (7) pense toutefois qu'il est possible d'obtenir des chiffres exacts en une seule précipitation, si on opère une correction tenant compte du tartrate de Ca précipité. Pato emploie comme précipitant une solution de $CaCl_2$ N/40. Toutes conditions étant supposées exactement identiques, notamment au point de vue des quantités de réactifs introduites et de la durée de la précipitation, la quantité de *l*-tartrate de Ca entraîné varie en raison directe de l'excès d'anion *l*-tartrate et en raison inverse de la quantité d'acide *d*-tartrique de la prise d'essai. En opérant sur des solutions synthétiques, Pato calcule des relations empiriques et trace un graphique qui permet de corriger la quantité de *l*-tartrate entraîné. Cette correction est parfois très importante et s'élève jusqu'à 25 % du chiffre exact d'acide *d*-tartrique.

Malheureusement les solutions synthétiques de base de Pato ont des pH différents, variant de 2,9 à 4,0, et cet auteur titre l'acide tartrique par le permanganate dans de mauvaises conditions (milieu trop peu acide, ébullition continue, affusions très lentes de permanganate). Les délais de précipitation sont de plus insuffisants.

Titrage manganimétrique de l'acide tartrique. — L'oxydation totale de l'acide tartrique en CO_2 et H_2O nécessite suivant l'équation ci-dessous, l'oxygène et l'acide tartrique étant tous deux bivalents, 5 équivalents d'oxygène pour un équivalent d'acide tartrique.

$$C_4H_6O_6 + 5\ O = 4CO_2 + 3H_2O$$

Mais lorsqu'on verse le permanganate dans la solution tartrique acidulée, l'oxydation n'est pas complète. Il y a production d'acide formique ; d'après Mestrezat la combustion de la molécule s'écrirait :

$$C_4H_6O_6 + 3\ O = 2CH_2O_2 + 2CO_2 + H_2O$$

et l'équivalent d'acide tartrique consommerait 3 équivalents d'oxygène.

En réalité la combustion de l'acide tartrique est plus complexe ; il y a par exemple un dégagement d'aldéhyde et l'expérience montre en opérant avec des solutions exactement titrées de MnO_4K (N/5 à N/50), et sur des quantités d'acide tartrique connues, variant de 2 à 120 mgr., que l'équivalent d'acide tartrique consomme dans le titrage direct 3,25 équivalents d'oxygène ; c'est-à-dire que 75 mgr. par exem-

ple, soit 1 milliéquivalent, contenu dans une prise de 10 cm³ de solution N/10, consomment 32,5 cm³ de MnO_4K N/10. Ce chiffre ne serait plus exact si on effectuait l'oxydation en présence d'un excès de permanganate qu'on titrerait par retour.

Pour que le coefficient d'oxydation soit constant, il faut faire le titrage dans les conditions suivantes, qui sont d'ailleurs assez larges pour qu'il soit difficile de s'en écarter involontairement. Le milieu doit être au moins N/2 en SO_4H_2 pour que le virage au rose persistant soit net. L'oxydation est conduite au voisinage de l'ébullition, mais sans que le liquide bout ; 80°-90° suffisent. Il faut éviter de chasser par ébullition l'aldéhyde formée, on trouverait un coefficient d'oxydation trop faible. Très simplement la solution tartrique placée dans un bécher est portée à l'ébullition ; on retire le bécher du feu pour le placer sous la burette graduée et on fait couler le permanganate sans précautions spéciales, assez rapidement au fur et à mesure que la couleur rouge disparaît ; lorsque la réaction devient paresseuse on chauffe à nouveau ; on ajoute les dernières fractions de permanganate avec précaution jusqu'à coloration rose persistante, la solution étant à ce moment portée à l'ébullition.

Si on s'écarte par trop de ces conditions, comme l'a fait par exemple Pato (7), on obtient des coefficients d'oxydation variables.

Etude de la précipitation directe du ragémate. — Dans le tableau 5, sont rassemblés les chiffres expérimentaux obtenus en faisant varier les quantités d'acide *d*-tartrique et de *l*-tartrate d'ammonium. La précipitation est provoquée par l'acétate et le sulfate de calcium; le milieu est N/15 environ en Ca dans le premier cas, N/25 environ dans le second.

Ces chiffres montrent que pour une même teneur en acide *d*-tartrique, les résultats varient avec la quantité de *l*-tartrate ajoutée; on obtient des chiffres de plus en plus élevés au fur et à mesure qu'augmente l'addition de *l*-tartrate.

Si l'on considère au contraire une addition fixe de *l*-tartrate, condition réalisée pratiquement dans les dosages, tandis que décroissent les concentrations en acide droit à doser, les résultats sont d'abord en défaut, jusqu'à une certaine concentration au-dessous de laquelle ils deviennent de plus en plus erronés par excès. On comprend qu'une correction fixe ne peut les rendre exacts.

En somme, à chaque dose d'acide *d*-tartrique à précipiter correspond une certaine dose de *l*-tartrate à ajouter, telle que l'excès de *l*-tartrate soit suffisamment fort pour permettre à tout l'acide droit de passer à l'état de racémate de Ca et suffisamment faible pour que le précipité de *l*-tartrate de Ca soit négligeable. L'addition correcte suppose, en somme, le problème résolu. En employant le sulfate de Ca comme précipitant, le poids de *l*-tartrate à ajouter est sensiblement le double de celui théoriquement nécessaire ; il est plus faible avec l'acétate de calcium, l'excès de Ca étant plus important.

Les méthodes rapides comportant une seule précipitation jusqu'à maintenant proposées, ne sont donc pas acceptables. Comme le montre le tableau 7, c'est la méthode de Pato, appliquant une correction variable avec la teneur en acide *d*-tartrique, qui donne, parmi elles, les résultats les moins éloignés de la réalité.

Précipitation de purification du précipité. — Pour purifier le précipité de racémate, celui-ci est dissous dans une solution chlorhydrique N/20. Kling provoque la précipitation de purification par addition au liquide

TABLEAU 5

Corrélation entre les quantités de l-tartrate a employer et les teneurs en acide d-tartrique.
Précipitation par l'acétate et le sulfate de Ca.

Normalités approximatives des solutions	Titres exacts en méq. par litre	Mg. d'acide droit dans une prise d'essai de 10 cm³	Mg. de *l*-tartrate d'ammonium correspondant	Précipitation par l'acétate de Ca — Titres trouvés lorsqu'on utilise — 10	20	40	80	200	Précipitation par le sulfate de Ca — Titres trouvés lorsqu'on utilise — 20	40	80	200
				mg. de *l*-tartrate d'ammonium pour une prise d'essai de 10 cm³					mg. de *l*-tartrate d'ammonium pour une prise d'essai de 10 cm³			
N/10	100	75,1	92,1	—	—	53,3	90,4	113	—	—	64,1	104
N/20	49,8	37,3	45,7	—	—	39,7	56,3	61,2	20,0	33,8	50,1	55,8
N/50	20,0	15,0	18,4	—	20,6	23,7	27,7	—	16,5	21,1	22,0	25,1
N/100	10,1	7,6	9,3	10,2	11,7	14,3	22,9	—	10,4	11,4	12,1	19,4

acide d'une solution d'acétate de sodium assez concentrée N/10 en Ca, qui impose son pH (4,5). Nous préférons neutraliser simplement le liquide par NH_3 et porter quelques secondes à l'ébullition. L'ébullition chasse l'excès éventuel de NH_3 et dissout les germes cristallins favorables à la précipitation du *l*-tartrate de Ca

Le tableau 6 compare ces deux procédés de purification en accordant différents délais à la précipitation.

Il se dégage de ces chiffres que la neutralisation avec l'ammoniaque constitue une technique de purification du racémate souvent plus avantageuse que l'addition d'acétate de calcium. Lorsque les concentrations sont faibles en effet et que le *l*-tartrate de Ca domine dans le précipité, la précipitation du racémate provoquée par l'acétate est lente et progressive. Une légère proportion de *l*-tartrate de Ca l'accompagne. Cet inconvénient ne se reproduit pas dans le cas de la précipitation par neutralisation avec NH_3, qui est parfaitementt sélective tant que l'excès de *l*-tartrate sur le racémate n'est pas trop élevé. Les résultats sont encore bons lorsque le précipité contient deux fois plus de *l*-tartrate que de racémate.

Mode opératoire de la méthode Kling modifiée. — On opère généralement sur 10 cm³ de vin limpide, que l'on dilue par addition de 50 cm³ d'eau distillée. Cependant pour les vins dont la teneur en acide tartrique est inférieure à 1,5 gr., on a intérêt à opérer le dosage sur 20 cm³, et sur 40 cm³ si la teneur n'atteint pas 0,75 gr. (pour les vins tournés

TABLEAU 6

Précipitation de purification du racémate de calcium.

Les chiffres sont des milliéquivalents par litre

Titres exacts en acide *d*-tartrique	Rapports racémate / *l*-tartrate dans le précipité à purifier	Précipitation par l'acétate de Ca			Précipitation par neutralisation avec NH_3		
		Durée de précipitation			Durée de précipitation		
		1 heure	4 heures	16 heures	1 heure	4 heures	16 heures
100	10	102	—	102	100	101	101
49,5	2	48,9	—	49,3	50,1	50,0	49,5
20,7	0,5	17,1	21,5	21,6	20,6	20,3	20,7
8,2	0,5	8,5	9,2	11,0	8,0	8,1	8.0

TABLEAU 7

Comparaison des différentes méthodes de dosage de l'acide tartrique par précipitation a l'état de racémate de calcium.

Les chiffres sont des milliéquivalents par litre

Numéro des vins	Méthode comportant une seule précipitation			Méthodes comportant deux précipitations		
	Kling et Lassieur	Semichon et Flanzy	Pato	Kling Durée de la 1re précipitation : 1/2 heure	Kling Durée de la 1re précipitation : 12 heures	Peynaud
1	33,6	32,3	23,1	22,1	26,6	26,2
2	37,4	37,2	24,6	25,1	31,0	29,2
3	31,9	29,9	17,8	15,4	20,9	18,8
4	32,0	32,3	19,0	18,0	25,4	23,5

Les méthodes Kling-Lassieur, et Semichon-Flanzy donnent des résultats identiques et nettement excédentaires, jusqu'à 60 pour cent. La méthode Pato donne de meilleurs résultats, mais un peu faibles : elle n'attend pas, en effet, la précipitation complète du racémate.

La méthode de Kling, à double précipitation, donne des chiffres satisfaisants, si on a soin de prolonger la durée de la première précipitation jusqu'à une dizaine d'heures. Elle livre alors par rapport à la méthode Peynaud, des résultats un peu forts de 0,5 à 2 milliéquivalents, la purification du *l*-tartrate de Ca n'étant pas absolument parfaite.

par exemple). Dans tous les cas, on ajoute à cette prise 10 cm³ d'une solution de tartrate gauche d'ammonium à 20 gr. par litre, et 10 cm³ d'une solution acétique d'acétate de calcium (16 gr. de CO_3Ca, 120 cm³ de CH_3COOH ; compléter au litre). On mélange et laisse au repos durant une dizaine d'heures, du soir au matin par exemple. On filtre sur filtre non plissé, lave le précipité à deux reprises avec chaque fois 5 cm³ d'eau froide en rinçant le bécher. On dissout le précipité sur le filtre avec une cinquantaine de centimètres cubes au maximum d'une solution tiède d'acide chlorhydrique N/10 environ ; de cette façon restent sur le filtre les gros cristaux de *l*-tartrate de Ca et les substances colloïdales entraînées. Un fragment de papier de tournesol étant ensuite placé dans le liquide, on neutralise jusqu'au bleu franc à l'aide d'une solution de NH_3 à 22° Bé diluée au tiers. On porte quelques secondes à l'ébullition. Après repos d'une heure, on sépare le nouveau précipité par filtration. On le lave deux fois avec 5 cm³ d'eau froide. On l'entraîne et le dissout dans une cinquantaine de centimètres cubes d'une solution d'acide sulfurique N 10 environ, projetée avec la pissette, et que l'on reçoit toujours dans le même bécher.

On titre par une solution décinormale de permanganate de potassium, après avoir réalisé un milieu N/2 environ en SO_4H_2, à la température de 80°-90°, jusqu'à coloration rose persistant à l'ébullition. Pour les faibles teneurs en acide tartrique, on emploie plus commodément une solution de permanganate N/20.

La dose d'acide tartrique exprimée en milliéquivalents par litre se calcule d'après la formule suivante, lorsque la prise d'essai est de 10 cm³ et le titre du permanganate décinormal :

$$\frac{V \times 10}{6,5}.$$

b) Dosage de l'acide malique

Une méthode originale basée sur la production d'une molécule d'éthanal par oxydation ménagée d'une molécule d'acide malique, a été mise au point et est décrite ici. Les conditions d'oxydation permettant le rendement quantitatif en éthanal sont définies ; pH compris entre 3,2 et 4,8, emploi du sulfate de manganèse comme catalyseur.

Le dosage de l'acide malique par une réaction spécifique de cet acide, dans un milieu complexe comme le jus de raisin ou le vin, contenant en abondance d'autres acides organiques, pose un problème dont la solution n'était pas entièrement satisfaisante.

Les autres oxyacides, les polyphénols, les pectines, etc., gênent, en effet, les réactions connues de l'acide malique ou sa titration par oxydation manganique ou cérique (1, 2). Il est nécessaire tout d'abord d'éliminer ces corps par une séparation appropriée, mais qui est, en fait, difficilement complète.

Les méthodes indiquées (on peut en compter une dizaine) procèdent par précipitation fractionnée en utilisant les solubilités différentes des sels des acides organiques dans différents milieux. Mais ce fractionnement en solution aussi diluée est fort délicat à réaliser, soit qu'on emploie les ions Ba (comme la plupart des auteurs), Ca (3), Pb (4, 5, 6, 13), Ag, La (7) ou encore un alcaloïde (5). Il n'est même jamais absolument parfait par suite de phénomènes d'entraînement réciproque et d'adsorption entre sels, bien connus en analyse minérale. Ainsi dans les jus de fruits et confitures, la séparation du citrate d'avec le malate de baryum, dont les solubilités sont dans le rapport de 1 à 2 dans l'alcool dilué, et qui se fait classiquement par précipitation à 30° et 60° d'alcool, le poids de ces sels dans la prise d'essai étant du même ordre de grandeur, n'est pas absolument correcte : un peu de malate est entraîné à 30° et tout le citrate n'est pas insolubilisé (8, 9, 10, 11).

Dans le vin, il n'est pas possible, non plus, par une seule précipitation, de séparer rigoureusement le tartrate d'avec le malate de baryum, par exemple. Pourtant l'écart des solubilités de ces sels dans l'eau est tout à fait considérable : tartrate de baryum 0,28 gr. et malate 8,8 gr. par litre à la température de 20°. Même difficulté en employant l'ion Ag comme précipitant ; c'est alors le tartrate qui est beaucoup plus soluble que le malate. La précipitation classique de l'anion tartrate sous forme de bitartrate de potassium ne résoud pas mieux le problème : elle est difficilement totale, du bimalate de K souille toujours le précipité ; de plus, le gros excès d'ions K gêne ensuite la précipitation de l'anion malate par un autre ion. La séparation de l'acide tartrique à l'aide de Mg en milieu ammoniacal dans l'alcool à 50°, ne convient pas mieux.

Récemment Touratier (13) a publié une méthode de séparation du malate de plomb d'avec les tartrate, citrate et oxalate. Cette méthode donne encore un exemple de l'erreur résultant de l'entraînement d'un sel soluble par un sel insoluble. Elle est basée sur le fait d'observation qu'une solution malique additionnée d'un excès d'acétate de plomb reste

limpide, tandis que les autres sels de plomb sont précipités. Mais en réalité, on peut constater dans une solution complexe où acides tartrique et malique se trouvent en proportions équivalentes, que le tartrate de plomb entraîne environ un tiers de l'anion malate, ce qui interdit une séparation quantitative de ces sels. Le malate de plomb n'est d'ailleurs pas entièrement précipité en milieu neutre. Une telle méthode donne des déficits importants.

En fait, dans les méthodes d'application au vin, l'acide malique était presque toujours évalué par différence, les acides tartrique et succinique étant déjà connus. Le grand reproche qu'on peut faire à ces méthodes, est leur manque de spécificité. C'est en les employant, par exemple, que certains auteurs ont pu trouver des doses importantes d'acide malique dans les vins tournés qui, en réalité, en sont complètement exempts.

Des sels de baryum précipités dans l'alcool à 66°, seuls le tartrate et le malate sont redissous dans l'eau ; ils sont évalués après évaporation de la solution aqueuse et calcination, par titrage de l'alcalinité de leurs cendres. C'est la méthode Ferré (14). Elle compte l'anion citrate comme malate et la précipitation entraîne toujours un peu d'anion succinate. Cette méthode garde toutefois un intérêt pratique indéniable, lorsqu'on l'applique au moût de raisin, milieu dépourvu d'acide succinique.

La méthode Von der Heide (13), après avoir éliminé l'anion tartrate, précipite les anions malate et succinate par le baryum et soumet ces acides à l'extraction par l'éther. Leur somme est évaluée après calcination de leurs sels ; l'acide malique est obtenu après déduction de l'acide succinique, dosé par ailleurs.

Deux méthodes colorimétriques ont été encore indiquées. Ghimicescu (15) applique au dosage de l'acide malique la réaction de Pinerua (réactif β naphtol dans SO_4H_2). Acceptable en présence d'acide citrique, cette réaction est sensible également à l'acide tartrique qui fausse l'évaluation de l'acide malique et doit être soigneusement éliminé.

Pucher et ses collaborateurs (16) oxydent l'acide malique par l'acide permanganique en présence de bromure de potassium ; la dinitrophénylhydrazone du produit bromé entraîné par la vapeur d'eau, est évaluée colorimétriquement après dissolution dans la pyridine.

Méthode personnelle pour le dosage de l'acide malique. — Nous exposons les détails de la méthode de dosage que nous avons imaginée, qui fut publiée en 1938 (17). Elle est fondée sur une réaction caractéristique de l'acide malique : la production, par oxydation manganique ménagée, d'une molécule d'éthanal à partir d'une molécule d'acide malique, suivant la réaction :

$$COOH.CH_2.CHOH.COOH + O = CH_3COH + 2CO_2 + H_2O.$$

En réalité, la réaction passe par un stade intermédiaire, l'acide oxalacétique, qui est décarboxylé en éthanal :

$$COOH.CH_2.CHOH.COOH + O = COOH.CH_2.CO.COOH + H_2O$$

Il est possible, en présence d'acétate mercurique qui précipite l'acide oxalacétique formé, d'arrêter la réaction à ce stade et d'éviter la formation d'éthanal (*).

Cette formation a été signalée par Denigès (18), Mestrezat, Clausen (19). Mais ces auteurs n'ont pas obtenu le rendement théorique qu'autorise l'équation ci-dessus. Mestrezat trouvait que 1/8 seulement de la molécule aboutissait à la production d'éthanal.

Les conditions précises d'oxydation telles que nous les avons établies, qui permettent d'atteindre le rendement quantitatif à quelques pour cent près, sont les suivantes :

1° On utilise un appareil à distillation comportant un tube abducteur capillaire qui permet l'arrivée goutte à goutte à la surface de la solution malique en ébullition, d'une liqueur diluée de permanganate de potassium. L'éthanal est recueilli dans le distillat. L'appareil est représenté par la Fig. 2 ; il sert encore à doser l'acide lactique par transformation en éthanal et l'acide citrique par transformation en acétone.

2° La quantité d'acide malique mise en œuvre ne doit pas dépasser un milliéquivalent.

3° La solution d'acide malique doit être tamponnée à un pH plus élevé que 3. A des pH plus bas, le rendement est déficitaire ; à des pH plus élevés, jusqu'à pH 5, la réaction demeure complète et quantitative (*tableau 8*). Pratiquement, on ajoute 10 à 20 cm³ d'une solution tampon phosphatée concentrée (composition suivante pour 1 litre : 150 gr. de PO_4H_2K + 5 cm³ de PO_4H_3 sirupeux), qui impose son pH au milieu : 3,2-3,4.

(*) L'adjonction d'acétate mercurique permet de doser les acides malique et lactique dans leurs mélanges par deux oxydations manganiques parallèles : une première opération effectuée sans sel mercurique donne la somme acide malique plus acide lactique ; une seconde opération en présence d'acétate mercurique donne l'acide lactique seulement. Fromageot et Heitz (20) utilisent cet habile procédé pour le dosage de l'alanine et de l'acide aspartique après leur désamination.

On peut tout aussi bien utiliser un tampon acétique du pH 4,3 ou 4,8 (CH_3COOH N neutralisé au quart ou à la moitié par NaOH).

4° L'oxydation doit être lente, la solution de permanganate très diluée : 0,005 N. Les affusions de MnO_4K s'opèrent à la cadence d'une

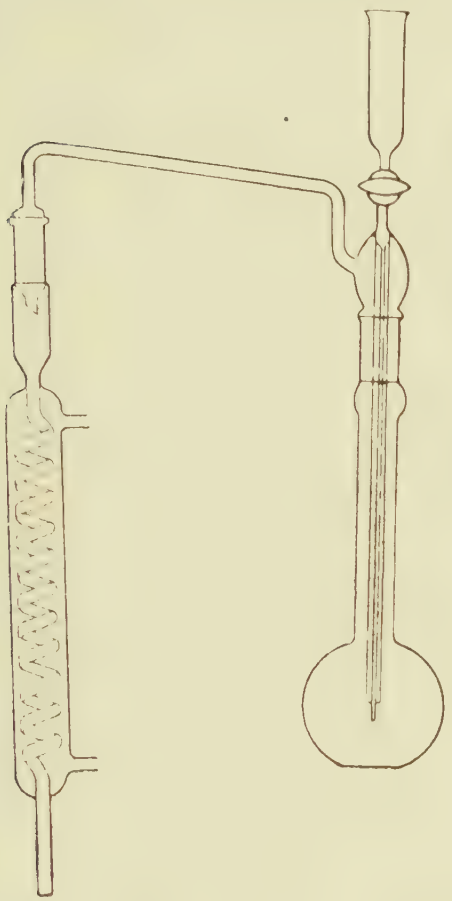

Fig. 2. — *Appareil distillatoire de Lohmann modifié par Espil*

Cet appareil sert pour le dosage des acides malique, lactique et citrique. Les acides malique et lactique donnent de l'éthanal par oxydation manganique ; l'acide citrique donne de l'acétone. Le permanganate en solution très diluée, contenu dans le réservoir à robinet, s'écoule par le tube capillaire à la cadence d'une goutte toutes les 2 secondes dans le liquide en ébullition.

goutte toutes les deux secondes. L'oxydation est catalysée par 1 ou 2 cm^3 d'une solution de sulfate de manganèse à 50 gr. par litre.

5° L'ébullition doit être vive ; elle est régularisée par quelques grains de pierre ponce, précaution indispensable pour la bonne marche de la distillation de l'éthanal.

Titrage de l'éthanal formé. — L'éthanal est évalué par la méthode de Jaulmes et Espezel (21). La combinaison sulfitique de l'éthanal étant effectuée à pH 7, dans un tampon phosphaté sulfité, l'acide sulfureux libre est oxydé par l'iode en milieu acidifié par l'acide chlorhydrique au-dessous de pH 2 ; l'acide sulfureux combiné à l'éthanal est alors titré par une solution d'iode N/100, en milieu amené à pH 8,5 par un tampon alcalin boraté.

2 milliéquivalents d'iode (20 cm^3 N/100) correspondent à une millimolécule d'éthanal (44 mgr.) et par conséquent à une millimolécule, soit 2 milliéquivalents d'acide malique.

Dosage de l'acide malique en présence des autres acides-alcools. — On connaît les corps dont l'oxydation manganique aboutit à la formation d'aldéhydes volatiles : l'éthanol, l'acide lactique, l'acide glycérique donnent de l'éthanal ; l'acide glycolique, le glycérol en milieu très acide, les hexoses donnent du méthanal. Mais les rendements d'aldéhydes avec ces différents corps sont mauvais ou nuls à pH 3 et il est facile de séparer ces corps de l'acide malique en précipitant celui-ci. La réaction indiquée est donc applicable à son dosage en présence des autres acides-alcools et dans les milieux biologiques complexes. L'oxydation des tanins, des anthocyanes, des pectines ne conduit pas à la formation d'éthanal dans ces conditions.

Par contre, l'acide citrique donne de l'acétone que l'on évalue avec l'éthanal ; l'acide tartrique lui-même donne naissance à une petite proportion d'éthanal : un équivalent (75 gr.) en forme sensiblement 1/10 de molécule (4,4 gr.). D'où nécessité d'une double correction dans le dosage en présence de ces acides. Le tableau 9 rappelle quelles sont les proportions d'éthanal ou d'acétone formées dans l'oxydation ménagée par MnO_4K dilué, d'un équivalent d'acide en solution à pH 3,2-3,4, et les quantités d'iode consommées dans le titrage.

On remarque que cette correction est faible avec les moûts et les vins : si on envisage le cas où les acides tartrique et malique sont dans des proportions équivalentes, l'éthanal issu de l'acide tartrique est 5 fois plus faible que celui qui provient de l'acide malique. En général, dans les vins n'ayant pas subi de fermentation malolactique, l'acide citrique se trouve en quantité beaucoup plus faible que l'acide malique et intervient proportionnellement peu dans la correction.

Cas des mélanges d'acide citrique et d'acide malique. — Pour les fruits dont l'acidité est constituée par un mélange des acides citrique et malique (pêche, abricot, etc.), il est possible de combiner les dosages de ces acides en une seule oxydation après leur précipitation. Sur la moitié du distillat obtenu est titrée la somme éthanal + acétone ; dans la seconde

TABLEAU 8

RENDEMENTS EN ÉTHANAL DANS L'OXYDATION MANGANIQUE DE L'ACIDE MALIQUE

Oxydation catalysée par SO_4Mn, ébullition en présence de pierre ponce

Micromolécules d'acide malique mises en œuvre	Conditions d'acidité	Titre de la liqueur de permanganate	Micromolécules d'éthanal distillé	Rendements % micromolécules d'acide malique
500	SO_4H_2 0,1 N	0,01 N	252	50
500	» 0,05 N	0,01 N	335	67
500	» 0,02 N	0,01 N	387	77
500	» 0,01 N	0,01 N	433	87
500	Phosphate *p*H 3,2	0,05 N	458	92
500	» *p*H 3,2	0,02 N	490	98
500	» *p*H 3,2	0,01 N	496	99
250	» *p*H 3,2	0,01 N	245	98
100	» *p*H 3,2	0,01 N	99	99
250	» *p*H 3,2	0,005 N	246	98
100	» *p*H 3,2	0,005 N	98	98
200	Acétate *p*H 3,5	0,005 N	198	99
200	» *p*H 4,0	0,005 N	195	98
200	» *p*H 4,8	0,005 N	198	99

fraction, on oxyde l'éthanal par le permanganate à la température ordinaire (milieu N/2 en SO_4H_2, N/10 en MnO_4K); l'excès d'oxydant est réduit après 45 minutes par le sulfate ferreux, et l'acétone, que l'oxydation n'a pas touchée.

TABLEAU 9

FORMATION D'ÉTHANAL ET D'ACÉTONE DANS L'OXYDATION MANGANIQUE DES ACIDES-ALCOOLS

1 équivalent d'acide	Nature et quantité du produit formé	Equivalents d'iode consommé dans le titrage
Malique	1/2 molécule d'éthanal	1,0
Tartrique	1/10 molécule d'éthanal	0,2
Citrique	1/3 molécule d'acétone	0,5 (*)

est séparée par distillation ; elle est titrée par l'iode en milieu alcalin et donne la proportion d'acide citrique. La différence entre les deux titrages correspond à l'éthanal provenant de l'acide malique.

Le tableau 10 indique les résultats très satisfaisants obtenus de cette façon pour des mélanges de ces deux acides, dans des proportions différentes. L'oxydation a été effectuée avec le permanganate N/100.

(*) A 15°, à pH 7,0, seulement les 3/4 environ de l'acétone se trouvent sous la forme énolique, combinable à SO_2.

TABLEAU 10

DOSAGE DES MÉLANGES D'ACIDES CITRIQUE ET MALIQUE

Microéquivalents de la prise d'essai		Microéquivalents trouvés	
Acide malique	Acide citrique	Acide malique	Acide citrique
200	0	196	0
200	50	194	47
200	100	202	98
200	200	198	194
0	200	0	199
50	200	51	199
100	200	95	197

DOSAGE DE L'ACIDE MALIQUE DANS LES MOÛTS ET LES VINS. — 10 cm³ de vin ou de moût placés dans un bécher sont neutralisés par une solution d'ammoniaque (22° Bé diluée au tiers). On ajoute 5 cm³ d'une solution normale de chlorure de baryum et 60 cm³ d'alcool à 90° saturé de malate de baryum. On place à la glacière et laisse en repos deux ou trois heures. (Nous nous sommes assuré expérimentalement, en essayant une gamme de degrés alcooliques, que la précipitation du malate de Ba est complète dans l'alcool à 72°).

Le précipité volumineux qui contient, en plus des anions malates, tous les anions tartrates et citrates et une partie des anions succinates, est recueilli sur filtre sans pli, lavé à deux reprises par 25 cm³ d'alcool à 72° saturé

de malate de baryum, et bien égoutté. Il est entraîné dans le bécher qui a servi à la précipitation par un jet de pissette d'eau tiède. Ce liquide est porté à l'ébullition et est additionné de 5 cm³ de solution normale de SO_4H_2 qui libère les acides. Après refroidissement, le liquide est amené à 100 cm³ dans un ballon jaugé et est filtré pour séparer le sulfate de baryum.

L'oxydation manganique est effectuée suivant les indications déjà données, sur un volume de vin correspondant dans la plupart des cas à 5 cm³ de vin, c'est-à-dire sur 50 cm³ de filtrat. Quand la solution est riche en acide malique, on oxyde un volume plus faible : avec des jus de raisins verts, la prise d'essai peut correspondre à 0,5 cm³.

Avant de commencer les affusions du permanganate, le liquide est soumis pendant quelques instants à l'ébullition, pour chasser les traces d'alcool ; ce premier distillat est rejeté. On recueille ensuite dans le tampon sulfité, où l'éthanal sera dosé par la méthode de Jaulmes et Espezel.

Le chiffre d'iode N 100 trouvé est corrigé du nombre de microéquivalents de la prise, divisé par 50 pour l'acide tartrique, et par 20 pour l'acide citrique. Dans le cas des vins rouges vieux la correction due à l'acide citrique peut être négligée.

Après corrections, la teneur en acide malique en milliéquivalents est donnée par la formule suivante : $\frac{10\ v}{n}$ et en grammes: $\frac{0{,}67\ v}{n}$ où v est le volume d'iode centinormal versé et n le volume effectif de vin sur lequel a porté l'oxydation.

TABLEAU 11

Précision de la méthode de dosage de l'acide malique

Les chiffres du tableau sont des milliéquivalents par litre

Nature du milieu		Valeurs exactes	Valeurs trouvées	Différence
1. Vin artificiel.		10,0	8,3	— 1,7
		50,0	48,8	— 1,2
2. Vin blanc de Barsac.	Témoin	—	16,6	—
	+ 9,3	25,9	27,0	+ 1,1
	+ 23,8	40,4	40,2	— 0,2
	+ 48,4	65,0	63,2	— 1,8
3. Vin rouge du Médoc.	Témoin	—	3,0	—
	+ 9,3	12,3	10,9	— 1,4
	+ 23,8	26,8	26,7	— 0,1
	+ 48,4	51,4	52,5	+ 1,1
4. Jus de raisin.	Témoin	—	84,4	—
	+ 23,8	108	106	— 2
	+ 48,4	133	134	— 1

Justification de la méthode. — Elle a été appliquée à des vins artificiels contenant une quantité connue d'acide malique et à des moûts et des vins naturels additionnés de quantités croissantes et connues de ce même acide. Les résultats sont inscrits dans le tableau 11 ; les erreurs ne dépassent pas 2 milliéquivalents par litre.

c) Dosage de l'acide citrique

La teneur en acide citrique est déterminée par la méthode de Kogan, transformation en acétone par oxydation manganique. Les conditions permettant le rendement théorique en acétone ont été définies ; jusqu'ici les auteurs appliquaient un coefficient empirique pour pallier un rendement déficitaire.

On sait que par oxydation manganique de l'acide citrique, opérée dans certaines conditions, le groupement médian = $COH.CO_2H$ est seul oxydé, en donnant lieu à la formation d'acide acétonedicarbonique :

$$\begin{array}{l} CH_2\ CO_2H \\ | \\ COH\ CO_2H \\ | \\ CH_2\ CO_2H \end{array} + O \rightarrow \begin{array}{l} CH_2\ CO_2H \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\ CO_2H \end{array} + H_2O + CO_2$$

Toutes les méthodes de dosage de l'acide citrique sont basées sur cette réaction fondamentale. Trois modes opératoires différents peuvent être suivis :

1° En oxydant à chaud la solution citrique par MnO_4K en présence de sulfate mercurique, on obtient un complexe insoluble acide acétonedicarbonique-mercure. C'est la méthode diaphanométrique de Denigès (1), si on compare le trouble obtenu à des étalons de titres connus en acide citrique ayant subi le même traitement. Elle est surtout qualitative et d'une faible sensibilité. On applique la technique de Bruce, si on pèse le précipité mercurique.

2° Dans la réaction de Stahre, l'oxydation s'effectue en présence de bromure de potassium et l'acide acétonedicarbonique est transformé en pentabromacétone. Cette réaction est utilisée par de nombreuses méthodes, dont les plus récentes et les mieux étudiées sont celles de Reichard et de Tarantola (2).

3° En chauffant une solution citrique dans laquelle arrive goutte à goutte une liqueur diluée de permanganate, l'acide acétonedicarbonique formé se décarboxyle en acétone qui distille :

$$\begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO + 2CO_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

On dose l'acétone par iodométrie après avoir éliminé l'éthanal qui l'accompagne. C'est la méthode de Kogan (3), qui procède à l'oxydation par affusions espacées de permanganate N/2, en milieu acétique N/3 environ, c'est-à-dire vers pH 2,6. Dans ces conditions, le rendement en acétone est à peu près 85 % des possibilités théoriques. Cette méthode a été étudiée par Bartels, par Emiliani (4) qui modifie la cadence des affusions de permanganate et adopte un coefficient de 90 % environ. Taufel et Mayr (5) opèrent en milieu phosphaté de pH 1,8 environ, avec écoulement lent et continu de permanganate N/50 environ, dans la solution en ébullition. Cheftel-Redel (6) oxyde également en milieu phosphaté acide (pH < 2,5), L. de Saint-Rat et Hatey (7), en milieu trichloracétique très acide. Ces auteurs obtiennent le rendement de Kogan.

C'est au principe de la méthode de Kogan que nous avons eu recours pour évaluer les teneurs en acide citrique des moûts et des vins (8). Mais nous avons d'abord établi les conditions qui permettent d'atteindre le rendement théorique qu'autorise l'équation ci-dessus. Cette étude est rassemblée dans le tableau 12, qui montre que l'oxydation doit être conduite à des pH plus grands que 3.

TABLEAU 12

Rendements en acétone par oxydation manganique de la molécule citrique

L'oxydation est catalysée par SO_4Mn

Conditions d'oxydation			Rendement en acétone %
Milieu	pH	Titre du permanganate	
Acétique N/3	2,5	N/2	86
»	»	N/5	88
»	»	N/20	92
Phosphaté	1,8	N/20	88
»	2,0	»	93
»	2,2	»	95
»	2,5	»	96
»	2,8	»	98
»	3,2	»	99
»	3,6	»	99
»	4,6	»	99

Voici la description du mode opératoire :

Précipitation de l'acide citrique. — Elle est effectuée à l'état de citrate de baryum en milieu alcoolique à 50°. Ce titre a été choisi après essais à des degrés alcooliques différents. A cet effet, 50 cm³ de moût ou de vin placés dans un bécher, sont neutralisés à l'aide d'une solution d'ammoniaque (22° Bé diluée au tiers) ; on ajoute 10 cm³ de solution N de chlorure de baryum et après mélange, 65 cm³ d'alcool à 88° dans le cas des vins, à 96° dans le cas des moûts. On agite et on abandonne à la glacière pendant 4 heures. Après ce temps, le précipité, qui contient entre autres éléments tous les anions citrates et tartrates et une partie des anions malates, est recueilli sur filtre et lavé à deux reprises avec 25 cm³ d'alcool à 50° saturé de citrate de baryum. Le précipité, bien égoutté, est ensuite entraîné par l'eau chaude dans le bécher même qui a servi à la précipitation. Le liquide est porté à l'ébullition et reçoit, dans le but de libérer les acides, 5 cm³ d'acide sulfurique normal. Après refroidissement, le liquide est amené à 100 cm³ exactement et filtré.

Oxydation de l'acide citrique. — C'est sur 50 cm³ de ce filtrat correspondant à 25 cm³ de vin, qu'est opérée l'oxydation des acides organiques par le permanganate, qui donne lieu à la production d'acétone à partir de l'acide citrique. L'appareil distillatoire utilisé est reproduit par la Fig. 2.

La prise est placée dans le ballon à long col et ajustée à pH 3,2-3,4 par 10 cm³ d'une solution tampon de composition suivante : 150 gr de phosphate monopotassique + 5 cm³ d'acide phosphorique sirupeux et la quantité d'eau suffisante pour compléter au litre. On ajoute encore 40 cm³ environ d'eau distillée et 1 cm³ d'une solution de sulfate de manganèse à 50 gr. par litre, qui a pour effet de catalyser au début l'oxydation, et dont l'emploi est indispensable. L'ébullition est régularisée par quelques grains de pierre ponce.

L'addition à la cadence d'une goutte à la seconde d'une solution de N/20 de permanganate de potassium, placée dans l'entonnoir à robinet, n'est commencée qu'après quelques instants d'ébullition, de façon à chasser les dernières traces d'alcool. Ce premier distillat est éliminé. On reçoit ensuite dans un flacon de 125 cm³ bouchant à l'émeri, contenant quelques centimètres cubes d'eau dans laquelle

plonge le tube d'arrivée. L'oxydation est poursuivie jusqu'à ce que la couleur brune du liquide annonce un excès d'oxydant.

Purification de l'acétone. — Le distillat contient à côté de l'acétone qui provient de l'acide citrique, l'éthanal qui provient surtout de l'acide malique.

L'éthanal est oxydé à froid en milieu acide par le permanganate dans des conditions telles que l'acétone n'est pas touchée (milieu N/2 en SO_4H_2, N/10 en MnO_4K).

Pour cela, le distillat acidifié par 4 cm³ d'acide sulfurique au tiers, reçoit 10 cm³ de permanganate en solution N ; le volume est complété à 100 cm³ environ avec de l'eau distillée et le flacon est bouché et laissé en repos pendant 45 minutes à la température ambiante. Le contenu du flacon est alors versé dans un ballon à distillation ; l'excès de permanganate est réduit par addition d'une solution de sulfate ferreux concentrée (400 gr. par litre). On distille, on recueille 50 cm³ de distillat dans un flacon contenant 5 cm³ de soude 5N et on titre l'acétone dans ce liquide.

Titrage de l'acétone. — On ajoute 25 cm³ d'iode N/50 qu'on laisse en contact pendant 20 minutes dans le flacon bouché Après ce temps, on titre l'iode restant par l'hyposulfite de sodium N/50 en présence d'empois d'amidon, après avoir acidifié le milieu par 5 cm³ d'acide sulfurique au tiers. La correspondance des liqueurs d'iode et d'hyposulfite a été établie parallèlement dans un essai à blanc après un séjour de l'iode pendant 20 minutes en milieu alcalin.

Un équivalent d'acide citrique correspond finalement à 2 équivalents d'iode. La teneur en acide citrique, exprimée en milliéquivalents est obtenue en multipliant par 0,4 le volume d'iode N/50 réduit, lorsque l'oxydation porte sur les acides de 25 cm³ de vin ou de moût. Le milliéquivalent d'acide citrique représente 64 mg. d'acide citrique anhydre ou 70 mg. d'acide hydraté.

La méthode a été contrôlée par des dosages effectués sur des vins artificiels contenant des poids exactement connus d'acide citrique, et sur des vins ou des moûts naturels additionnés de quantités connues de ce même acide. La méthode a toujours donné dans ce contrôle des résultats ne présentant pas, avec les teneurs exactes, des écarts supérieurs à 3 ou 4 %.

d) Dosage de l'acide acétique

Effectué selon Duclaux. On indique un moyen simple de désulfitation du vin par défécation barytique.

La méthode utilisée est celle de Duclaux, qui considère que la distillation des 10/11 du volume sépare 80 % de l'acide acétique. Mais on sait que l'anhydride sulfureux et l'anhydride carbonique que tous les vins contiennent en plus ou moins grande quantité, distillent avec les acides gras volatils et occasionnent dans le titrage de l'acidité du distillat, une erreur qui peut être très importante ; les chiffres bruts trouvés avec certains vins liquoreux sulfités sont parfois doubles de la concentration réelle en monoacides simples.

Il est aisé, par une agitation sous vide, d'aspirer tout le gaz carbonique d'un vin. Mais une correction due à la présence d'acide sulfureux dans le distillat, reste cependant nécessaire. Elle comporte le dosage des deux formes de SO_2 et tient compte de ce que l'acide sulfureux est bivalent, tandis que l'acide aldéhydesulfureux est monovalent.

Mais encore, la désulfitation à peu près complète du vin peut être obtenue par une défécation préalable à la baryte et bien mieux que par des traitements oxydants (1). Le sulfite de baryum étant pratiquement insoluble, on obtient une bonne précipitation de l'acide sulfureux en neutralisant et maintenant 15 minutes un vin aux environs de pH 8,5 (début du virage de la phénolphtaléine) avec une solution saturée d'hydroxyde de baryum, et bien que l'aldéhydesulfite de Ba soit soluble dans ces conditions. La combinaison aldéhydique est, en effet, instable aux pH élevés, et l'acide sulfureux est libéré au fur et à mesure que se poursuit la précipitation du SO_2 libre. Si on ne dépasse pas pH 8,5, il n'y a en 15 minutes, ni saponification sensible de l'acétate d'éthyle, ni formation d'acides volatils à partir des sucres.

Nous avons utilisé cette défécation barytique pour doser l'acide acétique dans les vins blancs sulfités.

e) Dosage de l'acide succinique

On a adopté une méthode comportant deux extractions successives par l'éther dans un appareil à circulation continue. Une oxydation manganique précède la seconde extraction. Les conditions dans lesquelles l'acide succinique doit être titré par argentimétrie, en évitant les erreurs habituelles dues notamment à la présence de l'anion acétique, sont précisées.

Beaucoup de méthodes ont été indiquées pour évaluer l'acide succinique dans les milieux

de fermentation. Elles possèdent toutes des points communs et sont, pour la plupart, basées sur trois propriétés typiques de l'acide succinique :

— Insolubilité du succinate de baryum en solution très alcoolique (80°), qui permet sa précipitation du liquide à doser, et du succinate d'argent en milieu aqueux, qui permet son titrage argentimétrique final.

— Inoxydabilité remarquable de l'acide succinique par le permanganate de potassium ou le mélange sulfochromique, les autres constituants du vin étant oxydés, qui permet sa séparation des autres acides-alcools.

— Solubilité relative dans l'éther, qui permet son extraction de ses solutions aqueuses et sa séparation des acides et des sels minéraux.

Les procédés les plus employés sont des variantes de la méthode classique de Kuntz ; la précipitation de l'anion succinate est suivie d'une oxydation manganique appliquée aux acides du précipité, puis finalement d'un épuisement par l'éther (1, 2, 3, 4).

D'autres procédés extraient d'abord par l'éther et précipitent ensuite (5). D'autres opèrent une double extraction, combinée avec une oxydation manganique (6), ou une précipitation à l'état de sel de baryum ; ou bien encore une double précipitation combinée avec une oxydation manganique.

Certains auteurs enfin oxydent directement le vin, déféqué de préférence, par le permanganate ou l'acide chromique, puis précipitent l'anion succinique (7, 8).

Signalons encore l'ingénieux procédé de Espil consistant, dans un mélange des différents acides-alcools, à extraire sélectivement tel ou tel acide, avec de l'éther saturé par les autres, et que cet auteur applique au dosage de l'acide succinique (9).

Ces nombreuses méthodes et particulièrement la méthode de Kunz, donnent, en principe du moins, des résultats satisfaisants. Cependant, ils sont fortement déficitaires, si on ne tient pas compte des difficultés d'extraction par l'éther, et de l'influence qu'ont les anions acétate et formiate sur la précipitation de l'anion succinate par l'argent, base de son titrage final.

Extraction de l'acide succinique par l'éther. — Le coefficient de partage de l'acide succinique entre une phase aqueuse et une phase éthérée de même volume, à l'équilibre, est $\frac{1}{6,5}$ environ ; c'est-à-dire qu'un seul lavage d'une solution aqueuse par un volume d'éther, enlève seulement $\frac{1}{6,5}$ de l'acide succinique de cette solution. Le calcul montre que pas moins de 17 lavages successifs sont nécessaires pour extraire 90 % de l'acide succinique, et 33 lavages pour en extraire 99 %. En employant un appareil permettant la circulation continue du solvant, l'épuisement sera donc théoriquement obtenu à 10 % près par passage de 850 cm³ d'éther à travers 50 cm³ de la solution, et à 1 % près par passage de 1.650 cm³. Ces chiffres que nous trouvons dans l'ouvrage de Jaulmes (10), n'ont qu'une valeur indicative assez grossière car en réalité, même avec les meilleurs perforateurs, comme celui de Hagen (Fig. 3), qui divise l'éther en fines gouttelettes, dont le chapelet ascendant traverse lentement la colonne de liquide, l'équilibre théorique entre les concentrations des deux phases n'est jamais atteint. L'expérience montre qu'il faut, en effet, 5 litres d'éther, soit trois fois plus que le volume théorique, pour épuiser à 2 ou 3 % près, l'acide succinique de 50 cm³ de solution aqueuse ou de vin. Dans les conditions où nous opérons, avec chauffage au moyen d'une résistance électrique de 250 watts, l'extraction doit durer au minimum 5 heures.

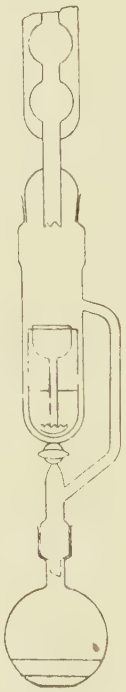

Fig. 3. — *Appareil extracteur de Hagen*

L'éther chauffé dans le ballon inférieur distille et est condensé dans le réfrigérant. Il retombe dans l'entonnoir du perforateur, traverse en fines gouttelettes le liquide à extraire qui s'y trouve placé, déborde par les ouvertures latérales et retombe dans le ballon. Un faible volume d'eau ou de soude diluée retient les substances extraites.

L'emploi de quelques grammes de sulfate anhydre de sodium qui diminue la proportion d'eau, retarde l'extraction au lieu de l'accélérer ; il existe des actions de surface, de tension superficielle, de viscosités qui font que de telles concentrations en sels interviennent dans le coefficient de partage.

Titrage argentimétrique de l'acide succinique. — En milieu exactement neutralisé, l'acide succinique précipite l'argent d'un volume de solution titrée d'azotate d'argent, représentant un léger excès de ce sel. Après filtration, l'argent restant est titré sur une partie

aliquote du filtrat par le sulfocyanure de potassium.

Certains auteurs opèrent en solution légèrement acétique. Cependant dans ces conditions, la précipitation n'est pas complète : 2 % de succinate d'argent restent insolubilisés en solution acétique N/500 ; 12 % en solution N/100 ; le succinate d'argent est entièrement soluble dans l'acide acétique N/10. Il faut donc opérer à neutralité.

Mais même les acides gras volatils à l'état salifié sont à proscrire. Les anions acétate et formiate, en effet, qui proviennent de l'oxydation manganique des acides-alcools, et se trouvent toujours dans le liquide d'extraction final en quantité assez abondante, souvent 2 à 3 fois supérieure à celle de l'acide succinique, ont une action perturbatrice sur la précipitation du succinate d'argent, en milieu neutre, comme le montre le tableau 13. La quantité d'argent précipité est sensiblement plus importante en présence d'anion formiate. Suivant les concentrations l'anion acétate solubilise le succinate ou au contraire, modifiant en même temps la floculation, conduit à des résultats un peu trop élevés. Il est donc nécessaire de chasser les acides volatils par un courant de vapeur d'eau, avant la titration de l'acide succinique (*).

TABLEAU 13

INFLUENCE DES ANIONS ACÉTATE ET FORMIATE SUR LA PRÉCIPITATION DE L'ACIDE SUCCINIQUE PAR L'AZOTATE D'ARGENT

Les chiffres sont des milliéquivalents
La précipitation s'opère en milieu neutre

Composition de la prise d'essai			Argent précipité		
Anion succinate	Anion acétate	Anion formiate	Milieu N/50 en acide succinique	Milieu N/100 en acide succinique	Milieu N/200 en acide succinique
1,0	0	0	1,02	1,00	0,99
1,0	0,5	0	—	1,02	0,88
1,0	1,0	0	—	0,96	0,82
1,0	2,0	0	1,10	0,93	0,70
1,0	0	1,0	—	1,10	1,04
1,0	0	2,0	1,35	1,21	1,15

MODE OPÉRATOIRE. — Nous procédons par double extraction. 75 cm³ de vin, dont le pH est abaissé par 3 cm³ d'acide sulfurique normal, concentrés à 50 cm³, sont épuisés par l'éther dans l'appareil de Hagen pendant 5 heures. L'extraction doit être conduite sur une prise minimum d'un demi-milliéquivalent d'acide succinique. Les acides organiques extraits sont oxydés à chaud en milieu sulfurique, par le permanganate de K, jusqu'à coloration violette. On peut employer l'oxydant en solution saturée ou encore directement en paillettes. On porte à 75 cm³ en ballon jaugé et on filtre pour séparer les oxydes de manganèse. 50 cm³ de ce liquide, décoloré si nécessaire par un peu de bisulfite, sont soumis à une nouvelle extraction de 5 heures. Dans l'extrait obtenu, légèrement acidifié, les acides volatils sont chassés par la vapeur d'eau. Puis la solution est neutralisée par la soude en présence de phénolphtaléine et additionnée de 20 cm³ d'azotate d'argent N/10 ; on complète à 100 cm³. On filtre et on titre l'argent restant, sur 75 cm³, par le sulfocyanure de K N/10 en présence de 2 cm³ d'acide azotique et de 5 cm³ d'une solution saturée d'alun de fer ammoniacal. Le volume d'argent N/10 précipité, multiplié par 2, indique la teneur du vin en acide succinique, exprimée en milliéquivalents.

Le tableau 14 indique la précision de la méthode.

TABLEAU 14

PRÉCISION DE LA MÉTHODE DE DOSAGE DE L'ACIDE SUCCINIQUE

Les chiffres sont des milliéquivalents par litre

		Vin artificiel	Barsac 1929	Sauternes 1934
Témoin	Théorique	20,0	—	—
	Trouvé	19,1	13,5	16,4
+ 5 milliéquiv. d'acide succinique	Théorique	25,0	18,5	21,4
	Trouvé	23,5	18,1	20,8

La méthode donne des résultats faibles de 5 à 6 %. Une addition d'acide succinique se retrouve à 10 % près.

f) Dosage de l'acide lactique

Dosage par la réaction de Friedemann, production par oxydation manganique ménagée d'une molécule d'éthanal à partir d'une molécule d'acide lactique en opérant sur le vin déféqué successivement par le plomb et par une bouillie cuivre-chaux (technique Espil). L'emploi de sulfate de manganèse comme catalyseur d'oxydation et de pierre ponce pour régulariser l'ébullition est indispensable. L'éthanal distillé est titré selon Jaulmes et Espezel.

On peut reprocher aux modes de dosage séparant l'acide lactique à l'état de lactate de

(*) Ces observations faites par nous en 1939, ont été confirmées et précisées en 1944 par Marignan (11).

Ba soluble dans l'alcool concentré, et titrant l'alcalinité après calcination en tenant compte des monoacides simples (1), de n'être point spécifiques, et nous préférons employer, comme base de dosage, une réaction de cet acide dont la spécificité est plus certaine, sa transformation par oxydation manganique ménagée en éthanal que l'on titre.

$$CH_3\ CHOH\ COOH + O = CH_3\ COH + CO_2 + H_2O$$

Cette réaction a servi, avec des variantes, à établir plusieurs méthodes de dosage de l'acide lactique dans divers milieux (notamment Clausen) ; elle a été appliquée en 1935 au dosage dans les vins par Espil (2). Voici le mode opératoire tel que nous le suivons (3).

Mode opératoire. — 25 cm³ de vin sont déféqués par 12,5 cm³ d'une solution d'acétate basique de plomb (densité : 1,32) ; on filtre. Les sucres de 20 cm³ de filtrat sont fixés par les additions suivantes : 20 cm³ de sulfate de Cu à 100 gr. par litre et 20 cm³ d'un lait de chaux à 100 gr. de Ca $(OH)_2$ par litre : on mélange et laisse en repos pendant 2 heures. On filtre et recueille 30 à 35 cm³ de filtrat, qui reçoivent exactement leur volume d'une solution de carbonate de sodium à 20 gr. par litre ; l'excès d'ions calcium, cuivre et plomb précipite ; on filtre. La liqueur est acidifiée par addition de son volume d'acide sulfurique N/5

20 ou 40 cm³ du liquide précédent, suivant la teneur présumée en acide lactique, qui correspondent à 10/9 ou 20/9 de cm³ de vin, sont introduits dans le ballon à distillation avec 5 cm³ de SO_4H_2 N, 1 cm³ de sulfate de manganèse à 50 gr. par litre et 40 cm³ d'eau distillée. Le sulfate de manganèse régularise l'oxydation et la rend immédiate dès l'affusion des premières gouttes de permanganate. On ajoute quelques grains de pierre ponce. Le ballon est relié à l'appareil distillatoire, à rodages de verre, de la Fig. 2, dont le tube intérieur permet l'écoulement d'une solution de permanganate N/200 placée dans l'entonnoir à robinet. L'addition du permanganate à la cadence d'une goutte toutes les deux secondes, n'est commencée qu'après quelques minutes d'ébullition de façon à chasser les traces d'alcool. L'ébullition doit être vive.

Le distillat est recueilli dans un flacon conique contenant 20 cm³ d'une solution tampon de pH 7 et 5 cm³ d'une solution de bisulfite de Na à 20 gr. par litre environ. La distillation est poursuivie jusqu'à coloration brune du liquide, indiquant un excès d'oxydes de Mn. L'éthanal est alors titré dans le distillat par la technique indiquée par Jaulmes et Espezel

1 cm³ d'iode N/100 correspond à 5 micromolécules, soit 0,45 mg. d'acide lactique.

On obtient ainsi, si les précautions indiquées sont suivies (présence de sulfate de Mn, ébullition rapide régularisée par quelques grains de pierre ponce, affusion lente et régulière de permanganate très dilué), les rendements théoriques en éthanal, comme on peut le vérifier avec des solutions d'acide lactique de titres connus : les pertes ne dépassent pas 3 %.

g) Dosage des esters acides

L'estérification des polyacides du vin, qui se fait exclusivement par voie chimique, conduit surtout à des esters acides. On en rencontre 1 ou 2 milliéquivalents dans les vins très jeunes, 3 à 6 milliéquivalents dans les vins vieux. Les esters neutres des polyacides existent seulement dans les vins à l'état de traces.

L'évaluation des esters acides nécessite la connaissance des esters totaux et des esters neutres. Ceux-là sont donnés par saponification directe du vin, comparativement avec la même opération conduite sur le même vin privé de ses esters par épuisement par l'éther dans l'extracteur continu de Hagen (fig. 3). Ceux-ci s'obtiennent par extraction avec l'éther de pétrole appliquée au vin neutralisé, ou encore par une distillation, suivie d'une saponification.

Ces méthodes ont été décrites en 1936 dans un travail sur l'estérification des vins. Remarquons que les esters acides sont comptés comme acide lactique par les méthodes basées sur la séparation des sels de Ba en milieu alcoolique.

III. — DOSAGE DES ANIONS MINÉRAUX

Dosage des acides phosphorique et sulfureux

L'anion phosphorique a été déterminé colorimétriquement par la microméthode céruléomolybdique de Denigès, qui donne des résultats rapides, suffisamment approchés dans le cas actuel.

L'acide sulfureux a été dosé par les méthodes classiques d'analyse œnologique, dont l'approximation est ici très suffisante : méthode Ripper pour le dosage de l'acide sulfureux libre dans les vins blancs et rouges ; méthode Ripper pour le dosage de l'acide sulfureux total des vins blancs, et méthode Wartha pour les vins rouges.

BIBLIOGRAPHIE

Mesure du pH

(1) Ribéreau-Gayon, *Rev. Vitic.*, 1938 (88) 411
Brémond, *Rev. Vitic.*, 1938 (89) 571 et *Ann. Falsif. Fraudes*, 1939 (32) 85.
(2) Peynaud, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1937 (30) 390.

Acidité de titration

(1) Genevois et Ribéreau-Gayon, *Ann. Brass. Distill.*, 1933 (31) 273.
Ribéreau-Gayon, *Rev. Vitic.*, 1935 (3) 133.
(2) Brémond, Contribution à l'étude analytique et physico-chimique de l'acidité des vins, *Thèse Sciences*, Alger, 1937.
(3) Jaulmes, Analyse des vins, Dubois et Poulain. Montpellier, 1942, p. 173.
(4) Ferré, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1931 (24) 75.
(5) Gille, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1932 (25) 146.
(6) Brémond, *Ann. Inst. agr. Algérie*, août 1939.
(7) Canals et Mlle Vergnes, *Bull. Soc. Chim.* 1940, (7) 231.

Dosage du cation ammonium

(1) Peynaud, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1939 (32) 228.
(2) Froidevaux, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1924 (17) 72.

Oxydation manganique des acides organiques

(1) Mestrezat, *Ann. Chim. anal.*, 1907 (12) 173.
(2) Mathieu et Ferré, *Bull. Assoc. Chim.*, juin 1913
(3) Leulier et Dorche, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943 (45) 1117.
(4) Kolthoff, Die Massanalyse, Berlin, 1931, 355

Dosage de l'acide tartrique

(1) Pasteur, Etudes sur le vin, 1873, 267.
(2) Kling, *Bull. Soc. Chim.*, 1910 (7) 567.
(3) Kling et Gobert, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1911 (4) 185.
(4) Kling et Lassieur, *Ann. Falsif. Fraudes*. 1914, (7) 410.
(5) Semichon et Flanzy, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1933. (26) 403.
(6) Peynaud *Ann. Falsif. Fraudes* 1936 (29) 260.
(7) Pato, *Bull. intern. Vin*, 1944 (161) 59.

Dosage de l'acide malique

(1) Mestrezat, *C. R. Acad. Sc.*, 1906 (143) 185 ; *Ann. Chim. anal.*, 1907 (12) 173.
Mathieu et Ferré, *Bull. Ass. Chim.*, 1913, 842.
(2) Espil et Genevois, *Bull. Soc. Chim.*, 1937 (4) 619.
(3) Laborde, *Rev. Vitic.*, 1918, 11.
(4) Abahary, *Ann. Chim. anal.*, 1907 (12) 443.
(5) Girard et Lindet, *Bull. Soc. Chim.* 1898 (19) 585.
(6) Schlœsing, Dictionnaire de chimie de Würtz, (5) 176.
(7) Dutoit et Duboux, *Bull. Soc. Chim.*, 1913 (13) 832.
(8) Muttelet, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1922 (15) 197.
(9) Jorgensen, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1923 (16) 153.
(10) Espeso, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1928 (21) 201.
(11) Guillaume et Adnot, *Ann. Falsif. Fraudes* 1933 (26) 75.
(12) Touratier, *Ann. Chim. anal.*, 1945 (27) 69.
(13) Von der Heide et Schmitthenner, Der Wein Wieweg, Brunswick, 1922, 305.
(14) Ferré, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1928 (21) 75.
(15) Ghimicescu, *Ann. Sc. Univ. Jassy* (Roumanie), 1934 (21) 321.
(16) Pucher, Vickery, et Vakeman, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 117.
(17) Ribéreau-Gayon et Peynaud, *Bull. Soc. Chim.*, 1938 (5) 227.
Peynaud, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1938 (31) 332.
(18) Denigès, *C. R. Acad. Sc.* (130) 34.
(19) Clausen, *J. Biol. Chem.*, 1922 (52) 263.
(20) Fromageot et Heitz, *Ann. des Ferm.*, 1938 (4) 315.
(21) Jaulmes et Espezel, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1935 (28) 325.

Dosage de l'acide citrique

(1) Denigès, Chelle et Labat, Précis de Chimie analytique, 2, 258.
(2) Tarantola, *Ann. Tecnica Agrar.*, 1937.
(3) Kogan, *Zeit. Anal. Chem.*, 1930 (80) 112.
(4) Emiliani, *Ann. Chim. Applicata*, 1933 (23) 188
(5) Taüfel et Mayr, *Zeit. Anal. Chem.*, 1933 (93) 1.
(6) Cheftel-Redel, Contribution à l'étude de la fermentation citrique, *Thèse Sciences*, Paris, 1937.
(7) De Saint Rat et Hatey, *Bull. Assoc. Chim.*, 1944 (61) 285.
(8) Peynaud, *Bull. intern. Vin*, 1938, 118, 33.

Dosage de l'acide acétique

Peynaud, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1937 (30) 225.

Dosage de l'acide succinique

(1) Kunz, Voir Denigès, Chelle et Labat, *Loc. cit.*, 2, 227.
(2) Mestrezat, *C. R. Acad. Sc.*, 1906 (143) 185.
(3) Von der Heide et Schmitthenner, *Loc. cit.*, 308.
(4) Jaulmes, *Loc. cit.*, 169.
(5) Muller, *Bull. Soc. Chim.*, 1896 (15) 1203.
(6) Gayon et Laborde, Vins, Béranger, Paris. 1912, 139.
(7) Pozzi-Escot, *Bull. Soc. Chim.* 1911 (5) 587.
(8) Semichon et Flanzy, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1932 (25) 417.
(9) Espil, *Bull. Soc. Chim.* 1937 (4) 1626.
(10) Jaulmes, *Analyse des Vins*, Dubois et Poulain, Montpellier, 1942.
(11) Marignan, *Le dosage de l'acide succinique dans les vins*, Thèse Pharmacie, Montpellier, 1944.

Dosage de l'acide lactique

(1) Bonifazi, *Ann. Chim .anal.*, 1926, 193.
Ferré, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1928 (21) 83.
Michel, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1931 (24) 473.
(2) Espil, *Bull. Soc. Chim.* 1935 (2) 1286.
(3) Ribéreau-Gayon et Peynaud, *Ann. Falsif Fraudes*, 1937 (30) 341.

Dosage des esters acides

(1) Peynaud, *Rev. Vitic.*, 1937 (86) et (87) ; *Ann des Ferm.*, 1937 (3) 242.

CHAPITRE II

Métabolisme des acides organiques au cours de la maturation du raisin

En 1937 et en 1938 des expériences de maturation portant sur 9 cépages furent suivis au vignoble sur le cep et par chauffage des raisins coupés. Des bilans acidimétriques et physico-chimiques corrects du jus de raisin à divers stades de la maturation ont été établis. La migration continue des acides, même pendant les dernières phases de la maturation, une combustion sensible de l'acide tartrique, une protéosynthèse très active dans le péricarpe de la baie ont été démontrées. Un essai de différenciation physiologique des cépages a été ébauché. Les conséquences pratiques de ces observations ont été développées ; beaucoup mieux que des rapports universels entre constituants, la considération pour chaque cépage des teneurs limites en sucres et surtout en acide malique, aboutit à une juste notion du degré de maturité.

A la fin du siècle dernier, la maturation des fruits charnus et notamment du raisin a fait l'objet de plusieurs études remarquables. L'analyse mécanique du raisin, son évolution morphologique furent parfaitement décrites ; au point de vue physiologique, l'accumulation des sucres par migration, la combustion des acides par respiration cellulaire, l'augmentation des matières minérales, furent démontrées et chiffrées. La respiration de la baie du raisin a été mesurée par Gerber, qui donna de bonnes valeurs de l'intensité respiratoire et du quotient respiratoire, parfaitement reproductibles aujourd'hui.

Mais comme le souligne M. Genevois dans une revue d'ensemble de la maturation du raisin (1), la question semble être restée depuis cette époque à peu près au point où l'avaient laissée les travaux de Girard et Lindet (2), qui datent de 1895 à 1898, et ceux de Gerber (3), de 1897 ; l'étude des variations de l'azote pendant le développement de la grappe, de Laborde à Bordeaux, date également de cette époque.

Toutefois Ferré (5), Depardon (6), Hugues (7), Martin (8), Manceau (9) et bien d'autres, en France, Casale (10), Dalmasso, Venezia (11) en Italie, Mach en Allemagne, Copeman (12) en Afrique du Sud, Rondareff (13) en Roumanie, Muller-Thurgau, Baragiola (14), Benvegnin (15) en Suisse, etc., ont reproduit et précisé les expériences antérieures et donné des milliers de documents. Ils ont surtout essayé de définir pratiquement l'état de maturité par les rapports, d'ailleurs accidentels, qu'ont entre eux certains constituants : les sucres et les acides, l'acide tartrique et la somme des acides organiques par exemple. Beaucoup de travaux récents cherchent de la même façon à établir les normes de maturité du raisin de table. Mais la partie théorique n'a pas été pour cela négligée, Baragiola, Ferré, Casale ont considéré en effet du point de vue physico-chimique l'état des acides organiques du raisin. Malheureusement les analyses de Casale sont incomplètes. Ferré a calculé d'après Quartaroli, la répartition des bases entre l'acide tartrique et

les acides « non tartriques » évalués par différence, des moûts d'un certain nombre de cépages bourguignons et d'hybrides.

Si en définitive la maturation du raisin est mieux connue aujourd'hui que celle des autres fruits, aucune étude systématique n'a envisagé dans son ensemble, depuis 1900, l'évolution biologique de la baie de raisin. Il n'existe pas dans la littérature de dosages précis, obtenus à l'aide de méthodes directes et spécifiques, portant sur les différents acides aux divers stades de l'évolution, présentés sous la forme de bilans acidimétriques, montrant que tous les acides du jus de raisin ont été dosés On peut s'étonner de ce que le jus de raisin, milieu beaucoup plus simple que le vin, n'ait pas encore tenté les analystes à ce sujet, alors que l'on possède déjà de tels bilans pour le vin depuis 1910.

Dans les études publiées, le poids des substances n'est pas toujours rapporté au nombre de baies, ce qui rend difficile l'interprétation biochimique des résultats. La différenciation physiologique des cépages, que l'empirisme du vigneron a fixé régionalement avec tant de bonheur, a été à peine ébauchée. En particulier, les documents analytiques sur les cépages fins qui sont la base des grands vins de Bordeaux, sont presque inexistants. L'intérêt tant au point de vue pratique que physiologique de tels documents est cependant capital.

L'étude de la maturation, que nous avons abordée durant les étés de 1937 et 1938, porte sur l'établissement des bilans acidimétriques et physico-chimiques du jus de raisin au cours de sa maturation à partir de la véraison, c'est-à-dire du moment où la baie change de couleur (la première période de grossissement de la baie et de formation des acides organiques n'a pas été envisagée) ; sur le métabolisme azoté (16), sur la différenciation des cépages girondins et leur comportement d'une année à l'autre suivant les conditions atmosphériques (17) ; enfin sur des essais de maturation artificielle à l'étuve (18). Malheureusement les circonstances ne nous ont pas permis de réaliser complètement notre plan d'études.

Mlle Laure Gatet, dans ses *Recherches biochimiques sur la maturation des fruits* (19), thèse soutenue en 1939, étudia parallèlement à nous-même, l'évolution des acides organiques à Cognac et dans le Cher, celle des polyphénols, du pouvoir réducteur, de l'acide ascorbique et mesura l'intensité respiratoire et le quotient respiratoire de la baie.

ESSAIS DE MATURATION AU VIGNOBLE

En 1937 et en 1938, nous avons effectué des prélèvements de raisins, suivant une technique de prise permettant d'obtenir un échantillon moyen très exact, dans le vignoble de la Station d'avertissements agricoles et d'amélioration des plantes du Sud-Ouest (*), situé dans la région des Graves, à Villenave d'Ornon, près de Bordeaux, et en 1938, dans un vignoble de palus (terrains d'alluvions récentes) du Médoc, à Macau, sur les rives de la Gironde. Les essais ont porté sur les cépages rouges Malbec, Merlot et Cabernet-Franc dans les Graves, Cabernet-Sauvignon, Petit-Verdot, Verdot-Colon et Saint-Macaire en Médoc. Les cinq premiers sont des cépages fins du Bordelais ; les deux derniers sont des cépages communs à gros grains admis par le décret relatif à l'appellation « Bordeaux », seulement à titre de cépages d'appoint, ne devant pas dépasser 1/5 de la récolte.

Les cépages blancs étudiés à Villenave d'Ornon sont le Sauvignon et le Sémillon.

Les vignes d'expérience sont des vignes jeunes. Leur plantation remonte pour les cépages blancs à 1933, pour le Malbec et le Cabernet-Franc à 1929, pour le Merlot à 1935 (porte-greffe Berlandieri × Riparia 420 A). Les vignes de Macau n'avaient guère plus de 15 ans.

TECHNIQUE DE LA PRISE D'ÉCHANTILLON

Lorsqu'on veut suivre la marche de la maturation avec quelque exactitude et obtenir des observations comparables d'une année à l'autre, la façon de prélever les échantillons a une importance primordiale. C'est qu'en effet dans une même grappe les différentes baies, et sur un même pied, les différentes grappes, ne sont jamais au même degré de maturité. Dans une même grappe la richesse saccharine des baies peut varier de 50 gr. par litre, les grains les plus sucrés se trouvant le plus près du sarment (Branas, 20) ; les grappes les plus rapprochées de la souche sont aussi plus sucrées que celles qui se trouvent sur les rameaux des extrémités ; les grappes les plus mûres sont d'une façon générale les plus élevées au-dessus du sol.

Ces différences sont encore plus nettes lorsqu'on envisage des ceps différents ; il faudrait alors pour qu'elles soient réduites au minimum que tous les pieds soient issus de la même souche et appartiennent génétiquement à la même famille.

(*) Dont M. Souty est le Directeur, que nous tenons à remercier très vivement.

Voici comment nous prélevions l'échantillon moyen. Tous les 10 jours, aux mêmes heures de la matinée, quelques kilogrammes de raisins étaient ramassés par fragments de grappe de quelques baies, sur une centaine de ceps de chaque cépage, toujours les mêmes, et toujours avec le souci de réaliser des conditions de cueillette identiques. C'est par la multiplicité des prises, en variant le plus possible l'endroit de la grappe mutilé, en tenant compte notamment de l'exposition au soleil et de l'emplacement sur le rameau, en prélevant alternativement de chaque côté de la rangée de vignes, à diverses hauteurs sur le cep, que l'on peut obtenir un bon échantillon moyen. Cette technique minutieuse de cueillette n'exigeait pas moins d'une heure par cépage.

En 1938, les essais ont porté sur les mêmes pieds de vigne qu'en 1937. Les raisins cueillis étaient, bien entendu, toujours exempts d'altérations. Notons que la vigne n'avait subi, au cours de ces deux années, aucun traitement anticryptogamique ou insecticide quelconque.

PRÉPARATION DU JUS D'ANALYSES

Les baies étaient comptées, pesées, écrasées et exprimées modérément à l'aide d'une presse à main. On lavait ensuite rapidement la masse avec un faible volume d'eau (environ le dixième du volume total), et on pressait modérément à nouveau. De cette façon seule est séparée la pulpe, sans dissolution des substances de la pellicule ; les jus de raisins rouges par exemple ne sont pas colorés. Dans les analyses, on tient compte bien entendu de la dilution apportée.

Cette façon d'opérer nous paraît la meilleure ; ce qui importe surtout, c'est de réaliser des conditions de préparation des moûts bien comparables et d'opérer toujours de la même façon, car il n'est pas possible, et pas forcément nécessaire, de reproduire exactement au laboratoire les conditions de préparation des moûts de la pratique, où les raisins blancs sont pressés à la presse hydraulique à des pressions élevées, les raisins rouges, fermentés avec les pellicules et les pépins.

Après grossière décantation, le moût était conservé par pasteurisation à 75°, en bouteilles bouchées, jusqu'au moment des analyses. Celles-ci étaient terminées en décembre, après seulement 3 mois de conservation. C'est le procédé de conservation le plus rationnel, qui chimiquement modifie le moins le liquide, préférable à l'emploi d'antiseptique ou d'alcool.

RÉSULTATS ANALYTIQUES

Les abondants documents obtenus font l'objet des tableaux suivants. Trois façons de les rassembler sont employées :

1° Les tableaux 15, 16 et 17 présentent la composition rapportée au litre de moût, sous la forme d'un bilan acidimétrique que nous avons ainsi défini dans la première partie : la somme des divers anions dosés individuellement doit balancer la somme des cations : acidité de titration + alcalinité des cendres + cation ammonium. A notre connaissance de tels bilans n'ont jusqu'ici jamais été donnés pour des moûts de raisin et même pour aucun jus de fruits.

2° Nous donnons dans les tableaux 18 et 19 les bilans physico-chimiques des acides du moût, pour ne pas surcharger seulement pour deux cépages en 1937 et trois en 1938. Pour chaque acide la quantité qui se trouve à l'état libre et à l'état salifié a été calculée en première approximation dans les moûts successifs, d'après la formule : $\log \frac{S}{A} = pH - pK$. Ces résultats doivent cadrer avec l'acidité de titration corrigée d'une fonction phosphorique, et la somme alcalinité des cendres + azote ammoniacal.

3° Enfin dans les tableaux 20, 21 et 22 les poids des substances analysées sont rapportés à 100 baies de raisin. Ces chiffres reflètent le phénomène physiologique indépendamment de la dilution qui résulte de l'apport de l'eau dans la baie.

Dans le tableau 23, sont comparés les facteurs climatologiques des mois d'août et de septembre 1937 et 1938, mesurés à Villenave d'Ornon.

BILANS ACIDIMÉTRIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES

On constate que les bilans s'accordent à quelques % près pour les deux années, tant à Macau qu'à Villenave d'Ornon ; les plus gros écarts ne dépassent pas 5 %. Tantôt la somme des trois anions organiques est plus faible que la somme des cations, tantôt au contraire elle est plus élevée. Les méthodes analytiques employées étant exactes à 2 ou 3 % près, les trois acides tartrique, malique et citrique représentent donc quantitativement la totalité des acides organiques titrés à pH 7,4, du raisin mûr comme au moment de la véraison.

TABLEAU 15

ANNÉE 1937

BILANS DES ACIDES ORGANIQUES DANS LE MOÛT AU COURS DE LA MATURATION

Villenave d'Ornon, Graves

Anions organiques + PO_4 = acidité titrable + alcalinité des cendres + NH_4.

Teneurs en milliéquivalents par litre. Les sucres sont exprimés en gr.

N°	Dates des prélèvem.	Sucres	pH	Cations			*Somme des cations*	Anions organiques			PO_4	*Somme des anions*
				Acid. de titrat.	Alcal des cendr	NH_4		Tartr.	Mali.	Citri.		
							MALBEC					
1	10 VIII	20,9	2,82	443	45,3	16,0	504	165	334	4,8	0,6	504
2	20 VIII	83,7	2,89	354	50,2	13,4	418	149	271	3,9	1,0	425
3	31 VIII	172	3,08	179	42,9	10,9	233	95,1	132	4,1	2,3	233
4	10 IX	205	3,24	92	31,7	8,8	132	53,4	72,6	4,5	3,7	134
5	20 IX	193	3,47	96	55,4	6,6	158	96,3	57,8	3,9	3,8	162
6	30 IX	200	3,45	96	50,5	7,2	154	92,0	55,8	4,3	4,4	156
							MERLOT					
1	10 VIII	14,8	2,76	406	47,4	6,8	460	187	277	3,7	0,5	468
2	20 VIII	89,2	2,83	255	34,8	4,7	304	135	172	3,4	1,0	311
3	31 VIII	161	3,11	128	37,3	4,1	169	108	62,2	2,7	2,3	175
4	10 IX	211	3,36	67	29,8	3,5	100	53,4	35,9	2,3	3,4	95
5	20 IX	209	3,44	72	43,8	3,3	119	86,3	20,2	2,2	3,4	112
6	30 IX	207	3,53	65	38,6	2,5	106	85,1	19,3	2,4	3,7	110
							CABERNET-FRANC					
1	10 VIII	12,1	2,77	413	49,7	5,3	468	181	271	5,5	0,8	459
2	20 VIII	55,0	2,79	361	57,3	6,8	425	162	246	4,7	0,9	413
3	31 VIII	132	3,03	169	45,0	6,6	221	105	99,0	4,0	2,4	211
4	10 IX	179	3,16	86	28,4	4,8	119	57,7	52,6	2,9	3,4	117
5	20 IX	192	3,35	74	47,1	4,4	125	76,0	40,5	3,0	3,4	123
6	30 IX	210	3,38	77	43,9	2,2	123	75,4	39,5	2,7	3,7	121
							SAUVIGNON					
1	10 VIII	60,8	2,88	310	42,1	8,1	360	145	207	3,7	1,2	357
2	20 VIII	142	3,05	218	50,4	7,9	276	120	148	5,1	1,9	275
3	31 VIII	195	3,25	118	44,7	7,3	170	93,8	64,3	4,2	2,0	164
4	10 IX	221	3,41	68	42,4	6,9	118	74,2	34,0	4,0	2,3	114
5	20 IX	222	3,63	74	55,1	5,3	134	91,3	31,0	3,9	2,5	129
6	30 IX	237	3,54	66	55,3	5,1	126	89,2	26,9	4,5	2,6	123
							SÉMILLON					
1	10 VIII	30,2	2,89	345	44,1	11,2	400	167	218	4,6	0,5	390
2	20 VIII	104	3,26	211	42,8	9,1	263	124	127	3,9	0,9	256
3	31 VIII	162	3,35	106	43,5	7,2	154	100	47,8	2,6	2,3	153
4	10 IX	183	3,36	67	38,6	6,2	112	88,1	16,9	2,0	2,8	110
5	20 IX	193	3,40	64	43,0	4,2	111	88,3	16,7	2,1	3,1	110
6	30 IX	208	3,45	63	40,1	4,3	107	84,3	14,3	2,2	3,2	104

On peut fixer au 15 Août la date de la véraison des cépages, sauf pour le Cabernet-franc, qui commença de vérer vers le 25 Août.

TABLEAU 16

ANNÉE 1938

BILANS DES ACIDES ORGANIQUES DANS LE MOÛT AU COURS DE LA MATURATION

Villenave d'Ornon, Graves

Anions organiques + PO_4 = acidité titrable + alcalinité des cendres + NH_4.

Teneurs en milliéquivalents par litre. Les sucres sont exprimés en gr.

N°	Dates des prélèvem.	Sucres	pH	Cations			*Somme des cations*	Anions organiques			PO_4	*Somme des anions*
				Acid. de titrat.	Alcal. des cendr	NH_4		Tartr.	Mali.	Citri.		
							MALBEC					
1	9 VIII	47	2,76	502	41,8	21,3	565	184	366	5,9	0,9	557
2	19 VIII	103	2,86	300	39,2	14,0	353	134	218	4,1	1,1	357
3	29 VIII	134	3,03	199	37,4	10,0	246	125	121	3,4	1,3	251
4	8 IX	165	3,17	145	38,4	8,5	192	111	82,0	2,9	1,5	197
5	19 IX	185	3,29	120	40,5	7,5	168	104	56,2	2,8	1,7	165
6	29 IX	185	3,33	96	41,2	6,8	144	91	50,0	2,8	2,0	146
							MERLOT					
1	9 VIII	17	2,67	522	50,5	12,4	585	248	318	7,0	0,8	574
2	19 VIII	89	2,76	346	49,3	6,2	401	192	210	4,6	0,8	408
3	29 VIII	134	2,97	214	46,2	7,9	268	152	107	3,0	1,2	263
4	8 IX	173	3,07	163	45,5	6,5	215	132	81,3	2,8	1,5	218
5	19 IX	211	3,30	99	48,1	3,3	150	121	25,3	2,1	1,7	150
6	29 IX	195	3,34	97	49,0	4,3	150	124	24,0	2,2	2,2	152
							CABERNET-FRANC					
1	9 VIII	12	2,69	528	48,0	10,8	587	231	340	7,1	0,6	579
2	19 VIII	60	2,71	430	47,4	7,7	485	194	270	5,6	0,7	481
3	29 VIII	117	2,86	265	41,8	7,0	314	149	158	4,1	1,2	312
4	8 IX	160	3,00	191	40,9	5,3	237	142	84,0	3,7	1,5	231
5	19 IX	181	3,22	131	43,9	4,9	179	123	54,2	3,7	1,9	183
6	29 IX	194	3,32	111	48,8	5,8	165	125	42,5	2,9	2,0	172
7	10 X	187	3,36	121	52,4	5,6	179	130	38,2	3,5	2,5	174
							SAUVIGNON					
1	9 VIII	59	2,69	423	46,2	16,6	486	201	268	6,4	0,9	476
2	19 VIII	123	2,89	250	40,4	11,7	302	155	146	4,4	1,4	307
3	29 VIII	159	3,08	158	32,5	10,1	201	117	79,0	3,4	1,5	201
4	8 IX	202	3,11	122	35,0	9,9	167	105	54,0	3,4	1,3	163
5	19 IX	172	3,25	107	39,1	9,2	155	94	50,6	2,9	1,9	149
6	29 IX	156	3,40	91	40,1	7,9	139	85	44,4	2,8	2,0	134
							SÉMILLON					
1	9 VIII	54	2,79	378	43,5	13,7	435	188	234	5,5	0,7	428
2	19 VIII	94	2,86	236	32,3	9,8	278	137	140	4,7	1,2	283
3	29 VIII	125	3,06	138	34,6	6,8	179	120	51,5	2,9	1,3	176
4	8 IX	145	3,13	109	30,9	5,8	146	110	36,0	2,5	1,5	150
5	19 IX	158	3,22	91	31,8	4,6	127	99	29,1	2,3	1,5	132
6	29 IX	173	3,22	81	31,2	4,5	117	92	19,5	2,4	1,4	115

Dates de la véraison :

Sémillon et Sauvignon, 15 Août.

Malbec, 20 Août.

Merlot et Cabernet-franc, 20 au 25 Août.

TABLEAU 17

ANNÉE 1938

BILANS DES ACIDES ORGANIQUES DANS LE MOÛT AU COURS DE LA MATURATION

Macau, Médoc

Anions organiques + PO_4 = acidité titrable + alcalinité des cendres + NH_4.

Teneurs en milliéquivalents par litre. Les sucres sont exprimés en gr.

N°	Dates des prélèvem.	Sucres	pH	Cations			*Somme des cations*	Anions organiques			PO_4	*Somme des anions*
				Acid. de titrat	Alcal. des cendr.	NH_4		Tartr.	Mali.	Citri.		
							PETIT-VERDOT					
1	22 VIII	60	2,74	517	62,6	7,1	587	193	369	7,5	1,5	571
2	31 VIII	131	2,79	366	54,0	4,8	425	151	270	5,4	2,2	429
3	12 IX	165	2,83	243	51,7	2,8	297	126	165	4,4	2,2	298
4	21 IX	210	3,00	197	51,4	2,6	251	128	120	3,6	2,5	254
5	30 IX	223	3,07	161	52,4	2,1	215	123	87,0	4,1	2,5	217
6	11 X	223	3,19	135	59,0	1,7	196	113	75,8	3,9	2,8	195
7	19 X	241	3,27	129	60,6	1,9	191	115	70,0	4,1	3,6	193
							VERDOT-COLON					
1	22 VIII	61	2,76	445	47,0	10,9	503	183	302	4,9	1,7	492
2	31 VIII	110	2,83	323	41,5	7,9	372	138	226	3,6	2,2	370
3	12 IX	142	2,94	240	42,5	7,4	290	123	154	2,9	2,6	282
4	21 IX	172	2,99	195	38,0	6,1	239	117	120	2,7	2,6	242
5	30 IX	189	3,08	158	40,0	5,4	203	115	85,0	2,9	2,7	206
6	11 X	210	3,13	151	44,2	4,4	200	116	81,8	3,2	3,0	204
7	19 X	188	3.22	132	46,2	4,6	183	102	74,2	2,2	3,0	181
							SAINT-MACAIRE					
1	22 VIII	67	2,66	438	47,9	1,1	487	172	296	4,7	1,6	474
2	31 VIII	107	2,71	301	40,0	0,8	342	138	191	3,9	1,8	335
3	12 IX	126	2,79	230	42,2	1,3	273	120	140	3,5	2,0	265
4	21 IX	153	2,90	190	41,7	1,6	233	119	109	3,2	2,2	233
5	30 IX	178	3,00	159	45,0	1,9	205	112	85,7	3,2	2,3	203
6	11 X	180	3,04	158	45,8	1,6	205	112	90,0	3,4	2,5	208
7	19 X	181	3,11	155	51,2	1,3	207	120	76,0	3,5	2,9	202
							CABERNET-SAUVIGNON					
1	22 VIII	53	2,69	490	57,2	16,4	564	198	347	5,9	1,6	552
2	31 VIII	105	2,91	344	46,7	15,5	406	157	244	4,9	1,6	407
3	12 IX	133	2,95	255	47,5	13,4	316	134	175	4,4	1,6	315
4	21 IX	170	3,06	206	53,5	11,4	271	131	137	3,7	1,6	274
5	30 IX	174	3,27	164	57,5	9,2	231	121	105	3,7	1,7	231
6	11 X	179	3,30	156	61,8	8,1	226	117	103	3,7	1,7	225
7	19 X	191	3,42	142	58,3	8,9	209	114	90	4,7	2,6	211

Dates de la véraison :

Petit-Verdot et Cabernet-Sauvignon, 25 au 30 Août.

Verdot-Colon et Saint-Macaire, 20 Août.

TABLEAU 18

ANNÉE 1937

ETAT DE SALIFICATION DES FONCTIONS ACIDES DES MOÛTS DE MALBEC ET DE MERLOT

Villenave d'Ornon, Graves

Teneurs en milliéquivalents par litre

	Fonctions d'acides	Acide tartrique	Acide malique	Acide citrique	Totaux	Acidité de titration corrigée	Alcalinité des cendres + NH_4
MALBEC							
1	Libres	128	303	4,2	435	442	
pH 2,82	Neutralisées	37,1	31,0	0,6	69		61
2	Libres	100	259	3,4	362	353	
pH 2,89	Neutralisées	49,4	12,0	0,5	61		63
3	Libres	69,2	111	3,4	183	176	
pH 3,08	Neutralisées	25,9	20,9	0,7	47		53
4	Libres	35,5	58,4	3,7	97	88	
pH 3,24	Neutralisées	17,9	14,2	0,8	32		40
5	Libres	58,6	41,3	3,0	102	92	
pH 3,47	Neutralisées	37,3	16,5	0,9	54		62
6	Libres	55,8	41,0	3,4	100	91	
pH 3,45	Neutralisées	36,2	14,8	0,9	51		57
MERLOT							
1	Libres	149	253	3,3	405	405	
pH 2,76	Neutralisées	38,4	23,3	0,4	62		54
2	Libres	105	156	3,0	263	254	
pH 2,83	Neutralisées	30,8	16,2	0,4	47		40
3	Libres	74,0	52,2	2,2	128	125	
pH 3,11	Neutralisées	34,1	10,0	0,5	44		41
4	Libres	34,2	27,7	1,8	63	63	
pH 3,36	Neutralisées	19,2	8,2	0,5	27		33
5	Libres	53,0	14,5	1,6	69	68	
pH 3,45	Neutralisées	33,5	5,7	0,6	39		47
6	Libres	51,0	13,9	1,7	66	61	
pH 3,53	Neutralisées	34,1	5,4	0,7	40		41

TABLEAU 19

ANNÉE 1938

ETAT DE SALIFICATION DES FONCTIONS ACIDES DES MOÛTS DE MALBEC, DE MERLOT ET DE VERDOT-COLON

Teneurs en milliéquivalents par litre

	Fonctions d'acides	Acide tartrique	Acide malique	Acide citrique	Totaux	Acidité de titration corrigée	Alcalinité des cendres + NH_4
MALBEC (*Villenave d'Ornon*)							
1	Libres	147	335	5,3	487	501	
pH 2,76	Neutralisées ..	37	31	0,6	69		63
2	Libres	102	195	3,6	301	299	
pH 2,86	Neutralisées ..	32	23	0,5	56		53
3	Libres	87	105	2,9	195	198	
pH 3,03	Neutralisées ..	38	16	0,5	54		47
4	Libres	75	68	2,2	145	144	
pH 3,17	Neutralisées ..	36	14	0,6	51		47
5	Libres	68	44	2,2	114	118	
pH 3,29	Neutralisées ..	36	12	0,6	49		48
6	Libres	58	39	2,2	99	94	
pH 3,33	Neutralisées ..	33	11	0,6	45		48
MERLOT (*Villenave d'Ornon*)							
1	Libres	207	295	6,3	508	521	
pH 2,67	Neutralisées ..	41	21	0,7	63		63
2	Libres	153	192	4,1	349	345	
pH 2,76	Neutralisées ..	39	18	0,5	58		54
3	Libres	111	94	2,6	208	213	
pH 2,97	Neutralisées ..	41	13	0,8	55		54
4	Libres	91	68	2,3	161	162	
pH 3,07	Neutralisées ..	41	13	0,5	55		52
5	Libres	79	20	1,7	101	97	
pH 3,30	Neutralisées ..	42	5	0,4	47		51
6	Libres	79	18	1,7	99	95	
pH 3,34	Neutralisées ..	45	6	0,5	51		53
VERDOT-COLON (*Macau*)							
1	Libres	147	277	4,3	428	443	
pH 2,76	Neutralisées ..	36	25	0,6	62		58
2	Libres	107	204	3,2	314	321	
pH 2,83	Neutralisées ..	31	22	0,4	53		50
3	Libres	90	136	2,5	230	237	
pH 2,94	Neutralisées ..	33	14	0,4	51		50
4	Libres	84	105	2,3	191	192	
pH 2,99	Neutralisées ..	33	15	0,4	48		44
5	Libres	79	72	2,4	153	155	
pH 3,08	Neutralisées ..	36	13	0,5	49		45
6	Libres	79	68	2,6	150	148	
pH 3,13	Neutralisées ..	37	14	0,6	52		49
7	Libres	68	60	1,8	130	129	
pH 3,22	Neutralisées ..	34	14	0,4	48		51

TABLEAU 20

ANNÉE 1937

Evolution des constituants chimiques de la pulpe du raisin au cours de la maturation

Villenave d'Ornon, Graves

Chiffres rapportés à 100 baies de raisin

L'acidité de titration, l'alcalinité des cendres, les acides tartrique, malique et citrique sont exprimés en milliéquivalents ; le poids de 100 grains, les sucres réducteurs en gr. ; l'acide phosphorique, l'ammoniaque en mgr.

Dates des prélèvem.	Poids de 100 baies	Sucres réducteurs	Acides libres	Alcal. des cend.	Acide tartri.	Acide mali.	Acide citri.	PO_4	NH_4	G / L	Sucr. / Acid.	Coeffi. Ferré
Malbec												
10 VIII	124	1,9	40,4	4,1	15,1	30,4	0,44	6	25			
20 VIII	132	8,4	35,4	5,0	14,9	27,2	0,39	10	23	1,20		
31 VIII	158	19,1	19,9	4,8	10,5	14,6	0,45	24	20	1,04		
10 IX	183	26,7	12,0	4,1	6,9	9,5	0,58	46	20	1,02	29	42
20 IX	180	26,3	13,1	7,5	13,0	7,9	0,52	48	15	0,94	26	63
30 IX	175	24,1	11,6	6,1	11,0	6,7	0,52	50	15	0,93	27	63
Merlot												
10 VIII	71	0,9	23,6	2,8	10,9	16,1	0,21	3	7			
20 VIII	88	5,9	16,7	2,8	8,9	11,6	0,22	6	5	1,24		
31 VIII	106	11,7	9,9	2,9	7,9	4,8	0,20	16	5	1,02		
10 IX	120	17,0	5,4	2,4	4,3	2,8	0,19	27	5	0,99	42	54
20 IX	130	18,1	6,2	3,8	7,5	1,6	0,18	28	5	0,98	38	74
30 IX	118	16,6	5,2	3,1	6,8	1,3	0,19	29	3	0,95	42	81
Sauvignon												
10 VIII	85	3,8	19,3	2,6	9,1	13,0	0,23	7	9			
20 VIII	102	10,1	15,6	3,6	8,5	10,6	0,37	13	10	1,11		
31 VIII	115	15,3	9,3	3,5	7,3	5,1	0,33	15	10	1,01		
10 IX	130	19,4	5,9	3,7	6,5	3,0	0,34	19	10	0,98	43	67
20 IX	144	23,2	7,7	6,0	9,6	3,3	0,40	26	10	0,98	40	70
30 IX	134	29,0	8,1	5,5	10,8	3,3	0,55	30	11	0,96	48	73
Semillon												
10 VIII	95	2,2	25,6	3,3	12,1	14,4	0,34	3	14			
20 VIII	135	10,2	20,7	4,2	12,0	11,0	0,38	8	15	1,26		
31 VIII	168	19,0	12,5	5,1	11,7	5,2	0,46	25	14	1,06		
10 IX	180	22,9	8,4	4,8	11,0	2,1	0,25	26	13	0,96	36	83
20 IX	193	26,8	9,0	5,3	11,9	2,2	0,28	41	10	0,95	40	82
30 IX	206	20,8	6,3	5,1	9,9	1,5	0,21	31	7	0,94	44	81
Cabernet-Franc												
10 VIII	74	0,7	25,1	3,0	10,9	16,4	0,33	5	5			
20 VIII	79	3,4	23,4	3,6	10,1	15,4	0,29	6	7	1,35		
31 VIII	102	10,6	13,5	3,6	8,4	7,9	0,30	2	29	1,07		
10 IX	116	14,8	7,3	2,3	4,8	4,3	0,24	3	37	0,98	27	50
20 IX	124	16,8	7,9	4,1	6,6	3,5	0,26	3	36	0,95	28	62
30 IX	126	17,4	6,4	3,6	6,2	3,4	0,22	3	33	0,93	36	61

TABLEAU 21

ANNÉE 1938

EVOLUTION DES CONSTITUANTS CHIMIQUES DE LA PULPE DU RAISIN AU COURS DE LA MATURATION

Villenave d'Ornon, Graves

Chiffres rapportés à 100 baies de raisin

L'acidité de titration, l'alcalinité des cendres, les acides tartrique, malique et citrique sont exprimés en milliéquivalents ; le poids de 100 grains, les sucres réducteurs en gr. ; l'acide phosphorique, l'ammoniaque en mgr.

Dates des prélèvem.	Poids de 100 baies	Sucres réducteurs	Acides libres	Alcal. des cend.	Acide tartri.	Acide mali.	Acide citri.	PO_4	NH_4	G / L	Sucr. / Acid.	Coeffi. Ferré
Malbec												
9 VIII	105	3,5	37,7	3,1	13,8	27,8	0,44	7	22			
19 VIII	135	10,7	31,1	4,1	13,9	22,6	0,42	11	20	1,17		
29 VIII	168	15,6	23,1	4,3	14,5	14,1	0,39	15	16	0,97		
8 IX	183	21,6	18,9	5,1	14,6	10,7	0,37	18	16	0,96	15	61
19 IX	198	27,4	17,7	6,0	15,4	8,5	0,41	24	15	0,93	21	65
29 IX	216	29,7	15,5	6,6	14,5	8,0	0,44	30	15	0,94	26	66
Merlot												
9 VIII	57	0,7	20,1	1,9	9,6	12,6	0,27	3	7			
19 VIII	79	5,1	19,8	2,8	11,0	12,0	0,26	4	5	1,37		
29 VIII	96	9,4	14,4	3,1	10,3	7,2	0,20	8	7	1,07		
8 IX	103	12,2	11,5	3,2	9,3	5,7	0,20	10	6	1,04	14	63
19 IX	123	17,4	8,1	3,9	10,0	2,1	0,17	13	4	0,96	29	82
29 IX	123	17,6	8,8	4,4	11,2	2,2	0,17	19	5	0,92	27	85
Cabernet-Franc												
9 VIII	64	0,5	22,7	2,0	9,9	14,5	0,30	3	5			
19 VIII	75	3,2	23,3	2,5	10,4	14,4	0,30	4	6	1,55		
29 VIII	89	7,4	16,7	2,6	9,5	10,0	0,26	7	6	1,06		
8 IX	100	10,7	12,8	2,7	9,6	5,3	0,25	10	5	1,04		61
19 IX	115	13,9	10,1	3,4	9,5	4,1	0,28	14	5	0,95	18	70
29 IX	112	15,3	8,8	3,7	9,9	3,4	0,23	15	6	0,91	23	78
10 X	121	14,8	9,6	3,8	10,3	3.3	0.28	17	6	0,93	20	75
Sauvignon												
9 VIII	84	3,6	25,4	2,8	12,0	16,0	0,38	5	14			
19 VIII	102	9,1	18,4	3,0	11,4	10,7	0,33	9	12	1,10		
29 VIII	127	14,6	14,5	3,0	10,7	7,3	0,31	13	13	1,01		
8 IX	134	18,3	11,1	3,2	9,6	4,9	0,31	11	12	0,99	22	67
19 IX	145	17,6	10,9	4,0	9,6	5,1	0,29	18	13	0,92	22	64
29 IX	156	17,6	10,2	4,5	9,5	5,0	0,29	21	13	0,91	23	65
Sémillon												
9 VIII	94	3,7	26,2	3,0	13,0	16,2	0,38	5	13			
19 VIII	126	9,0	22,5	3,1	13,0	13,3	0,45	11	13	1,22		
29 VIII	155	15,0	15,9	3,2	13,8	5,9	0,33	14	11	1,04		
8 IX	177	17,8	13,3	3,8	13,5	4,4	0,31	17	10	0,96	18	78
19 IX	185	21,8	12,3	4,4	13,5	4,0	0,32	19	9	0,94	23	80
29 IX	200	24,4	11,4	4,4	13,0	2,7	0,35	18	9	0,91	28	82

TABLEAU 22

ANNÉE 1938

EVOLUTION DES CONSTITUANTS CHIMIQUES DE LA PULPE DU RAISIN AU COURS DE LA MATURATION

Macau, Médoc

Chiffres rapportés à 100 baies de raisin

L'acidité de titration, l'alcalinité des cendres, les acides tartrique, malique et citrique sont exprimés en milliéquivalents ; le poids de 100 grains, les sucres réducteurs en gr. ; l'acide phosphorique, l'ammoniaque en mgr.

Dates des prélèvem.	Poids de 100 baies	Sucres réducteurs	Acides libres	Alcal. des cend.	Acide tartri.	Acide mali.	Acide citri.	PO_4	NH_4	G / L	Sucr. / Acid.	Coeffi. Ferré
PETIT-VERDOT												
22 VIII	55	2,3	19,8	2,4	7,4	14,0	0,28	5	4	1,13		
31 VIII	72	6,9	19,2	2,8	7,9	14,1	0,28	11	4	1,13		
12 IX	88	10,0	14,5	3,1	7,6	10,0	0,27	12	2	1,02		
21 IX	93	13,9	13,0	3,4	8,5	8,0	0,24	15	2	1,04	14	52
30 IX	106	16,7	12,0	3,6	9,4	6,5	0,31	18	2	1,07	18	58
11 X	113	17,1	10,0	4,2	8,7	5,5	0,30	20	2	1,00	22	58
19 X	108	17,5	9,4	4,4	8,4	5,1	0,30	24	2	1,01	25	60
VERDOT-COLON												
22 VIII	98	4,5	32,8	3,5	13,5	22,2	0,36	12	11			
31 VIII	121	9,7	28,3	3,6	12,1	19,7	0,32	18	10	1,06		
12 IX	144	14,5	24,5	4,3	12,6	15,6	0,29	25	10	1,07		
21 IX	168	20,2	23,0	4,4	13,7	14,6	0,32	29	10	1,01	12	50
30 IX	177	24,1	20,2	5,1	14,7	10,9	0,37	33	10	1,01	16	58
11 X	175	25,2	18,2	5,3	13,9	9,8	0,39	34	7	1,01	19	59
19 X	172	23,5	16,5	5,8	12,8	9,3	0,27	34	8	0,93	19	58
SAINT-MACAIRE												
22 VIII	142	6,7	43,8	4,8	17,2	29,6	0,47	15	2			
31 VIII	170	13,0	33,4	4,9	16,8	23,0	0,47	21	1	1,18		
12 IX	185	16,8	30,6	5,6	16,0	18,7	0,47	25	2	1,10		
21 IX	206	22,2	27,5	6,0	17,2	15,8	0,46	30	3	1,05	9	51
30 IX	216	27,8	24,8	7,0	17,5	13,4	0,49	34	4	1,08	15	55
11 X	220	28,2	24,8	7,2	17,6	14,1	0,53	37	4	1,09	15	55
19 X	218	26,4	22,6	7,5	17,5	11,0	0,50	39	3	1,00	16	58
CABERNET-SAUVIGNON												
22 VIII	72	2,7	24,6	2,9	9,9	17,3	0,29	7	11			
31 VIII	94	7,1	23,2	3,2	10,6	17,2	0,33	10	15	1,14		
12 IX	105	9,5	18,4	3,4	9,9	12,6	0,32	11	13	1,00		
21 IX	113	12,8	15,4	4,0	9,9	10,4	0,28	12	12	1,07	11	51
30 IX	120	14,0	13,3	4,6	9,8	8,5	0,29	13	10	1,05	14	55
11 X	127	14,9	12,9	4,7	9,8	8,6	0,31	14	10	1,01	15	54
19 X	121	17,4	12,3	5,0	9,9	7,7	0,40	21	11	1,02	18	57

TABLEAU 23

FACTEURS CLIMATOLOGIQUES DES MOIS D'AOÛT ET DE SEPTEMBRE 1937 ET 1938

à Villenave d'Ornon

		1937	1938
Moyennes des températures journalières (*)	Minima	13°0	12°9
	Moyennes	19°5	18°3
	Maxima	26°0	23°6
Somme des températures moyennes		1195°	1115°
Fractions d'insolation moyennes		0,57	0,37
Total des pluies en m/m		103,5	151,5
Nombre de jours de pluie		18	30

(*) Sous abri à 2 m. de hauteur.

D'ailleurs la recherche directe ne nous a pas permis de caractériser dans ces jus de raisin, ni acide oxalique, ni succinique, ni glycolique, ni glyoxylique. D'autre part les acides volatils se trouvent dans le moût à l'état de traces, en quantités inférieures au milliéquivalent, tant que le raisin est sain. S'il reste peu de place pour faire entrer d'autres acides dans ces bilans, la présence en petites quantités, de l'ordre de 1 ou 2 milliéquivalents, d'acides de poids moléculaires élevés, acides uroniques par exemple, n'est pas cependant absolument exclue. CHOUCHAK (22) a trouvé des teneurs en acide glycuronique toujours inférieures à 1,5 milliéquivalents dans des vins provenant de raisins sains.

Les résultats de L. GATET montrent toutefois que certaines années, à Cognac et dans le Cher, la somme des cations dépasse fortement celle des anions dosés, surtout dans les verjus. Dans ces cépages et ces contrées, il existerait d'autres acides que dans les cépages girondins, parmi lesquels l'acide succinique a été caractérisé.

Les bilans physico-chimiques obtenus sont également acceptables, compte tenu de l'approximation inévitable dans ce genre de calculs, les écarts les plus forts ne dépassant pas 7 ou 8 milliéquivalents.

MIGRATION ET COMBUSTION DES ACIDES TARTRIQUE ET MALIQUE

Trois causes simultanées sont habituellement invoquées pour expliquer la diminution de l'acidité du jus de raisin au cours de la maturation : un effet de dilution, une mobilisation des bases venant neutraliser les acides de la baie et un phénomène de combustion respiratoire. On n'a pas toujours fait la part de ces trois phénomènes, parce qu'on n'a pas suffisamment différencié ce qui se passe dans un grain et ce qui se passe dans un litre de jus.

Pendant les 50 ou 70 jours qui s'écoulent entre la véraison et la maturité, malgré l'évaporation proportionnelle à la température, l'apport d'eau dans la baie est continuel. Les vacuoles des cellules du péricarpe s'hypertrophient considérablement. La baie double de volume et subit une forte hydratation. L'effet de dilution est ici évident. Le poids d'eau qu'a gagné finalement la baie peut se calculer approximativement par l'augmentation de son poids, diminuée de l'augmentation du poids des sucres. On constate que les acides baissent proportionnellement deux fois plus dans le moût que dans la baie de raisin. La dilution et la combustion se partagent donc ici apparemment à parties égales la diminution de l'acidité. On constate d'autre part que la teneur par litre en acides salifiés est stable ou a plutôt tendance à diminuer. On ne peut donc pas invoquer la saturation comme cause de diminution des acides *dans le moût*, et c'est ce qu'ont vu BARAGIOLA, puis CASALE.

Mais lorsqu'on considère la baie de raisin comme unité, par contre on observe une augmentation continue et très importante de l'alcalinité des cendres. On peut calculer que cette augmentation est en rapport très voisin avec l'augmentation de l'eau, comme s'il y avait dans le temps une constance relative de la composition des solutions salines qui arrivent au grain. Mais en réalité l'eau s'évapore en partie, tandis que les substances minérales s'accumulent. Les acides organiques salifiés du grain doublent sensiblement au cours de la maturation. Dans la baie la saturation des

acides représente du 1/10 au 1/5 de la diminution des acides libres.

En réalité, ces phénomènes de dilution et de saturation ne sont que le résultat final, l'apparence brute de deux phénomènes : la migration continue des acides qui, venant de la feuille où ils sont élaborés, arrivent au grain en solution diluée et en partie salifiés, et une combustion de ces acides par le ferment respiratoire des cellules du raisin.

Les facteurs climatologiques tout particuliers de l'été 1937 nous ont permis de saisir des phénomènes qui en année normale demeurent habituellement cachés.

L'été 1937 fut caractérisé jusqu'au 10 septembre, par une première période de sécheresse et de grande chaleur. Jusqu'à cette date la moyenne des températures maxima sous abri s'élève à 29° ; l'insolation, avec une fraction moyenne de 0,70, est intense. Pendant cette période, dans toutes les variétés, l'acide tartrique a diminué nettement, alors qu'il est classique de considérer sa teneur comme constante après la véraison, comme cela s'est passé d'ailleurs en 1938 (fig. 4 et 5). L'acide tartrique a été brûlé par le ferment respiratoire ; cette observation, assez nouvelle, n'est cependant pas en désaccord avec les données physiologiques connues. C'est un fait d'expérience qu'à température élevée, le coefficient respiratoire du raisin dépasse sensiblement le coefficient résultant de la combustion de l'acide malique (1,33) ; or le coefficient respiratoire de l'acide tartrique atteint 1,6. La combustion de l'acide tartrique a été de même directement constatée dans les essais de chauffage des raisins décrits plus loin.

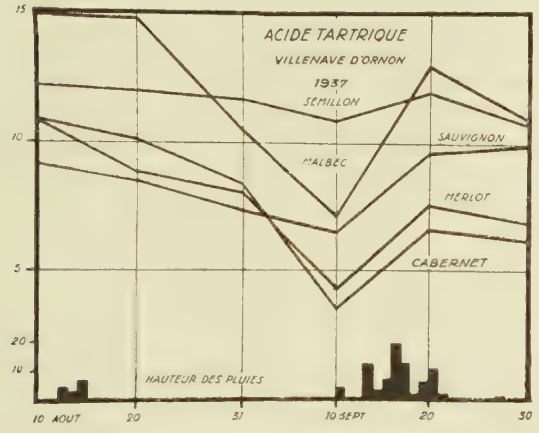

Fig. 4. — *Evolution de l'acide tartrique dans la baie de raisin au cours de la maturation en* 1937.
Ce graphique représente l'influence des précipitations atmosphériques sur l'acide tartrique du raisin. Les teneurs sont exprimées en milliéquivalents pour 100 baies ; le phénomène est donc représenté ici indépendamment de la dilution. Les hauteurs des pluies journalières sont représentées en millimètres ; elles ont été mesurées au vignoble d'expérience. Jusqu'au 10 Septembre, pendant la période de sécheresse et de grande chaleur, l'acide tartrique diminue dans la baie par combustion. Les 10 jours de pluies qui surviennent à ce moment provoquent une remontée brusque de l acide tartrique. La circulation de l'eau dans la plante s'accompagne d'une migration de l'acide tartrique et aussi des bases minérales.

C'est chez le Cabernet-Franc, où il a diminué de moitié en 40 jours, que la combustion de cet acide a été proportionnellement la plus intense.

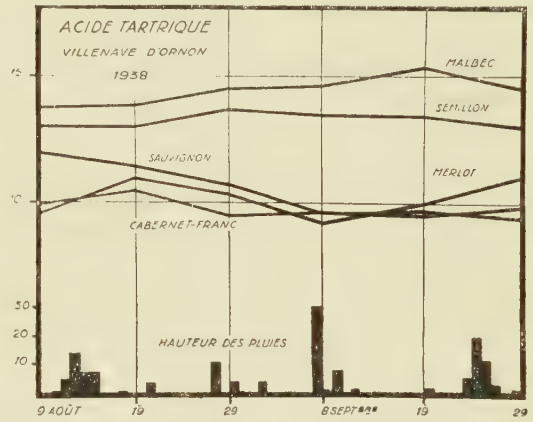

Fig. 5. — *Evolution de l'acide tartrique dans la baie de raisin au cours de la maturation de* 1938.
Les teneurs sont des milliéquivalents pour 100 baies de raisin. En 1938 les pluies sont plus abondantes et bien mieux réparties qu'en 1937. La migration de l'acide tartrique compense alors sa légère combustion et la teneur ne varie plus de la véraison à la maturité.

Puis après cette période de sécheresse, survinrent 11 jours consécutifs de pluie donnant un total de précipitation de 75 mm. On assiste alors à un brusque apport d'acidité au grain, surtout d'acide tartrique ; l'alcalinité des cendres elle-même est accrue et l'acide tartrique salifié augmente autant et souvent davantage que l'acide libre.

Il est vraisemblable que cette arrivée soudaine de matériaux acides constatée à la suite des pluies de 1937 a lieu de manière continue pendant les étés où les précipitations atmosphériques sont mieux réparties. En 1938, par exemple, où les précipitations ont un volume de 50 % plus élevé, et sont réparties sur un nombre de jours double de l'année précédente, l'acidité de titration baisse très régulièrement, tandis qu'augmente de même l'alcalinité des cendres ; la teneur en acide tartrique s'est montrée stable ; l'apport continu de cet acide a compensé sa combustion continue, c'est ce qui se passe en année normale.

Le même phénomène joue de toute évidence aussi pour l'acide malique qui ne baisse qu'insensiblement pendant les derniers jours de la maturation, sans tomber jamais à zéro, alors que le ferment respiratoire est encore actif, comme le montrent des essais de chauffage des raisins détachés du cep. La mesure au laboratoire de l'intensité respiratoire, diminuée par la dilution et l'affaiblissement du ferment, mais encore très sensible dans les derniers jours de la maturation, laisse prévoir qu'effectivement sont brûlées au vignoble des quantités d'acide malique plus importantes que les très faibles diminutions constatées analytiquement.

En somme et pour résumer, la diminution des acides dans le moût donne la part de la dilution et de la combustion respiratoire. Mais en réalité la combustion est plus forte qu'il n'y paraît et est difficile à évaluer, la dilution étant faite avec un jus acide dont on ne connaît pas la composition.

Le raisonnement est le même si on considère la diminution des acides dans un nombre connu de baies de raisin, qui semble donner les parts respectives de la saturation et de la combustion respiratoire, alors qu'en réalité les bases arrivant à l'état de sels acides, c'est finalement à la seule action du ferment respiratoire que l'on doit la diminution des acidités potentielle et réelle du raisin.

D'une manière générale, il faut bien voir que les divers stades de l'évolution du raisin ne sont pas aussi catégoriquement marqués qu'on l'exprime souvent ; la véraison ne sépare pas absolument deux périodes bien tranchées : une période de croissance et d'apport des acides, où la baie est un organe vert banal, et une période où la baie est devenue un organe de réserve et ne reçoit que des sucres. En réalité les sucres sont souvent abondants dans le raisin vert et les acides continuent à affluer dans le raisin mûr ; de même la pellicule des raisins mûrs blancs ou rouges contient encore un peu de chlorophylle, que l'on peut séparer par les procédés classiques (23) ; la photosynthèse peut n'être pas absolument nulle dans la baie après la véraison.

COMPORTEMENT DE L'ACIDE CITRIQUE

L'acide citrique est présent à faible dose dans tous les cépages, aussi bien dans les raisins verts que dans les raisins mûrs. Sa teneur demeure stable ou augmente légèrement au cours de la maturation ; les mêmes observations ont été faites par Heiduschka et Pyriki (24) en 1929. Il se comporte donc comme un acide particulièrement résistant au ferment respiratoire. Cette propriété, qui fait que les fruits à acide citrique sont des fruits acides (agrumes, groseilles, cassis) est bien connue , on sait de même que chez la pêche, l'abricot, la cerise, le rapport acide malique/acide citrique baisse constamment au fur et à mesure que le fruit mûrit.

Comme le montre le tableau 24, ce sont précisément les cépages les plus acides qui possèdent le plus d'acide citrique. En les classant dans l'ordre croissant des teneurs en acide citrique, ils se trouvent également classés dans l'ordre des acidités. Ces caractères se retrouvent pour des régions et des sols différents.

ESSAIS DE CHAUFFAGE DES RAISINS

Ces essais ont été conduits en 1937 avec des raisins Petit-Verdot, en 1938 comparativement avec les trois raisins rouges Petit-Verdot, Saint-Macaire et Verdot-Colon. Ce sont des

TABLEAU 24

Teneurs en acide citrique des moûts des principaux cépages du bordelais a l'époque des vendanges

L'acide citrique est exprimé en milligrammes d'acide anhydre, l'acidité de titration en milliéquivalents.

Cépages	Macau			Villenave d'Ornon		Quinsac		Moulis	Moyennes	Moyennes des acidités
	1936	1937	1938	1937	1938	1937	1938	1937		
Merlot		179	200	138	144	134	161	118	*153*	111
Sémillon		195	172	131	157				*164*	84
Sauvignon		141	133	246	160				*170*	88
Cabernet-Franc				189	224			157	*190*	116
Verdot-Colon	163	288	140						*197*	134
Malbec			187	246	178	288	238	192	*221*	126
Saint-Macaire	202	250	222						*225*	150
Cabernet-Sauvignon	202	237	209			166	390	221	*237*	137
Petit-Verdot	240	275	261					246	*255*	148

variétés particulièrement acides et riches en acide malique.

Une vingtaine de kilogrammes de grappes mûres de ces trois cépages, cueillies au début d'octobre au moment des vendanges, sont étalés sur des étagères à claire-voie dans une vaste étuve réglée à 35°. C'est une bonne température pour réaliser une désacidification rapide ; on se trouve dans la zône où l'intensité respiratoire du raisin atteint son maximum. A 35° la respiration est 6 ou 7 fois plus intense qu'à 15°. Il a fallu 24 jours à Weger (25) pour obtenir une combustion des acides obtenue en 4 jours à 35° dans nos essais. A des températures supérieures atteignant 50 ou 60°, la cellule est tuée, ne respire plus et on assiste à une simple concentration des acides par évaporation d'eau (M. Ferré).

Un échantillon moyen est prélevé par fragments de grappe de quelques grains, au début de l'expérience et après 2 et 5 jours de chauffage en 1937, 4 jours en 1938. Les baies de raisin sont comptées, pesées et traitées selon la technique déjà décrite pour l'obtention des jus d'analyses. Ces liquides ont été soumis à une analyse détaillée dont le tableau 25 rassemble les résultats.

On voit tout de suite que la perte d'eau a été importante surtout après 5 jours, après lesquels les raisins ont perdu 40 % de leur poids. Après 4 jours l'enrichissement en sucres correspond à 3° ou 4° d'alcool. Si l'on

TABLEAU 25

Essais de maturation artificielle des raisins par chauffage

Température : 35°

I. *Teneurs par litre de moût*

		Concentr. p. 100	Sucres g	Glucose / Lévulose	pH	Acidité de titration	Acide tartrique	Acide malique	Acide citrique
						en milliéquivalents			
St-Macaire 1938	Avant		162	1,05	3,02	188	115	118	3,5
	Après 4 jours	25,5	226	1,07	3,07	182	143	92	5,0
Petit-Verdot 1938	Avant		180	1,01	2,98	222	129	113	4,3
	Après 4 jours	22,0	224	1,00	3,07	208	144	82	5,8
Petit-Verdot 1937	Avant		226	0,99	3,38	134	141	69	3,9
	Après 2 jours	19,7	278	—	3,30	138	158	67	5,1
	Après 5 jours	41,0	390	0,93	3,47	156	214	62	8,5
Verdot-Colon 1938	Avant		168	1,07	3,04	167	105	133	2,9
	Après 4 jours	33,0	232	0,85	3,24	165	126	112	5,3

II. *Teneurs pour 100 grains de raisin*

		Sucres réducteurs g	Glucose g	Lévulose g	Acidité de titration	Acide tartrique	Acide malique	Acide citrique
					en milliéquivalents			
St-Macaire 1938	Avant	25,3	12,9	12,4	29,4	18,0	18,3	0,55
	Après 4 jours	22,6	11,7	10,9	18,2	14,3	9,2	0,51
	Diminutions	— *2,7*	— *1,2*	— *1,5*	— *11,2*	— *3,7*	— *9,1*	
Petit-Verdot 1938	Avant	11,0			13,5	7,8	6,9	0,28
	Après 4 jours	11,1			10,4	7,2	4,1	0,29
	Diminutions				— *3,1*	— *0,6*	— 2,8	
Petit-Verdot 1937	Avant	19,6	9,8	9,8	11,6	12,2	6,0	0,36
	Après 2 jours	19,6			9,3	11,1	4,7	0,34
	Diminutions				— *1,3*	— *1,1*	— *1,3*	
	Après 5 jours	18,3	8,8	9,5	4,9	10,1	2,9	0,39
	Diminutions	— *1,3*	— *1,0*	— *0,3*	— *6,7*	— *2,1*	— *3,1*	
Verdot-Colon 1938	Avant	22,9	11,8	11,1	18,9	12,0	15,0	0,33
	Après 4 jours	18,0	8,3	9,7	10,1	7,7	6,9	0,32
	Diminutions	— *4,9*	— *3,5*	— *1,4*	— *8,8*	— *4,3*	— *8,1*	

met à part le Verdot-Colon qui brûle des quantités assez importantes de sucres, la perte des sucres par grain, nulle en 48 heures, est relativement faible après 5 jours. Le rapport glucose/lévulose montre que c'est alors le premier sucre qui est brûlé de préférence.

La moitié de l'acide malique a disparu. L'acide tartrique lui-même a été très nettement brûlé par le ferment respiratoire, ce qui constitue à notre connaissance la première observation directe qui ait été donnée de la combustion de cet acide ; elle confirme la probabilité, dans les conditions de la pratique, de la combustion de cet acide sur le cep, expliquant la diminution constatée pendant la première partie de l'été 1937. Quant à l'acide citrique, suivant une loi générale de son comportement dans beaucoup de fruits, il résiste parfaitement à l'action du ferment respiratoire.

Nous avons également observé que durant le chauffage, l'acide phosphorique a augmenté d'une manière sensible : 39 % après 5 jours. Il a été cédé peut-être par les pépins, mais aussi par la pellicule dont les cellules sont riches en phosphates. Par une sorte de macération, elles ont encore cédé des pigments anthocyaniques, car la couleur du jus exprimé est beaucoup plus intense après le passerillage. On sait que les cellules de la pellicule cèdent facilement leur colorant lorsqu'elles sont cuites. M. Ferré a même utilisé la macération préalable des raisins à 75°, dans un système de vinification en rouge en moût clair.

L'intérêt pratique de ces essais de chauffage de raisins n'est pas niable. Il nous semble que non seulement il y a là un moyen de compléter et d'achever un état de maturité que certains étés froids ne permettent pas d'atteindre, mais encore le passerillage d'une partie de la récolte doit être envisagé comme un excellent procédé d'enrichissement de la vendange. Il ne présente que des avantages sur la concentration du moût. En effet il ne se borne pas comme elle à une simple évaporation d'eau, augmentant dans la même proportion sucres et acides ; plaçant précisément le raisin dans les conditions où la respiration de la baie est maximum, une combustion intense des acides en résulte et, en fin de compte, malgré la concentration, l'acidité du moût augmente peu et parfois même diminue.

L'amélioration de la vendange est souvent recherchée en agissant par un moyen chimique sur la composition du moût : désacidification, sucrage, addition de moût concentré ; il serait plus rationnel, plus naturel, d'opérer sur le raisin lui-même d'une manière toute physique, en améliorant son état de maturité par le passerillage provoqué.

Au point de vue de la réalisation pratique du passerillage, le soufflage d'air chaud, indiqué depuis longtemps par M. Mathieu (26), est une technique très souple. On peut aisément régler la température, le volume d'air, l'état d'humidité, voire même enrichir l'air insufflé en oxygène. Sans nul doute, l'humidité de l'air est un facteur particulièrement important ; on peut concevoir par soufflage d'air chaud et suffisamment humide, l'obtention d'une surmaturation sans concentration. Il est facile de se mettre à l'abri des moisissures, des fermentations locales par l'anhydride sulfureux gazeux. Le soufflage d'air chaud est aisément réalisable sans installation coûteuse. Une cuve, serait-elle hors d'usage, peut être facilement aménagée à cet effet. L'arrivée de l'air se fera par le robinet inférieur ; les raisins peuvent être étalés en étages successifs.

L'utilisation d'un local chauffé par un foyer placé en son centre, est parfois plus commode, mais la température est moins uniforme. La pièce devra être suffisamment aérée, la consommation d'oxygène par le raisin et par le foyer, et le dégagement de gaz carbonique étant très abondants. On peut calculer qu'une tonne de raisins, pour lesquels il sera brûlé en 48 heures, 800 gr. d'acide malique (ordre de grandeur), exige environ dans ce même temps 400 litres d'oxygène, soit 2 m³ d'air, et dégage plus de 500 litres de gaz carbonique. Mais quand on veut pratiquer la concentration du raisin, le volume important de vapeur d'eau qu'il faut enlever, qui atteint environ 100 kg. par jour, nécessite un renouvellement d'air beaucoup plus considérable.

Nous ne parlerons que pour mémoire de l'exposition prolongée des raisins coupés au soleil, pratique utilisée de temps immémorial pour réaliser certains types de vins liquoreux, et qui est évidemment conditionnée en premier lieu par l'intensité solaire. Elle peut être malgré tout avantageuse, surtout si les raisins étalés sur une surface rayonnante sont placés à l'abri d'une vitre.

Il nous semble, pour conclure, que le passerillage artificiel des raisins, aisément réalisable avec peu de frais d'installation et peu de main-d'œuvre, est une technique de désacidification du raisin et d'enrichissement du moût, dont l'étude pratique est fort recommandable au viticulteur, qui doit en attendre une augmentation certaine de la qualité de sa récolte.

PROTÉOSYNTHÈSE

Bien que ce travail concerne plus particulièrement les acides organiques du raisin, nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant de donner ici quelques observations sur le métabolisme azoté de la maturation. Ces essais démontrent en effet que le raisin, même très mûr, continue à recevoir des matériaux de la plante ; il en remanie profondément les molécules, les transformant en une forme de réserve.

Après les travaux de Girard et Lindet qui observèrent l'augmentation de l'azote total au cours de la maturation, ceux de Laborde et Despagne et plus tard ceux de Ventre et Bouffard (27) qui montrèrent la diminution de la teneur en azote ammoniacal, nous avons suivi l'évolution des diverses formes de l'azote et en particulier, ce qui n'avait pas encore été fait, de l'azote aminé. L'azote total est dosé par la méthode Kjeldahl ; l'azote aminé par formoltitration selon Sorensen.

Nous donnerons ici seulement une partie de nos résultats analytiques (tableau 26) et nous résumerons succinctement nos conclusions.

1° *Accumulation de l'azote total.* — La teneur en azote total dans la pulpe du grain de raisin est souvent 4 ou 5 fois plus forte à la maturité qu'à l'époque de la véraison. Alors même que les sucres n'augmentent plus dans la baie, on voit celle-ci recevoir encore des quantités importantes de substances azotées. Peu d'éléments assurément, si l'on excepte les sucres, voient leur proportion subir de telles augmentations. La teneur exprimée par litre de moût double souvent de valeur. Indiquons

TABLEAU 26

Variations de l'azote au cours de la maturation

Villenave d'Ornon, année 1938

		9 Août	19 Août	29 Août	8 Septembre	19 Septembre	29 Septembre
I. *Teneurs en milligrammes d'azote par litre de jus de raisin*							
Cabernet-franc	N total	236	208	278	322	494	605
	NH_4	151	108	98	74	69	82
	NH_2	28	38	53	72	98	93
Merlot	N total	259	201	328	417	383	550
	NH_4	174	87	110	91	46	61
	NH_2	32	47	70	82	74	82
Malbec	N total	422	352	360	410	488	499
	NH_4	299	196	140	119	105	96
	NH_2	6	52	57	74	71	77
Sauvignon ...	N total	415	387	401	468	501	456
	NH_4	233	164	141	138	139	111
	NH_2	56	61	54	59	62	91
Sémillon	N total	335	280	262	313	251	284
	NH_4	192	137	95	82	65	64
	NH_2	56	51	47	51	49	43
II. *Teneurs en milligrammes dans la pulpe de* 100 *baies de raisin*							
Cabernet-franc	N total	10,1	11,1	17,5	21,6	38,0	47,9
	NH_4	6,5	5,8	6,2	5,0	5,3	6,5
	NH_2	1,2	2,0	3,3	4,9	7,5	7,4
Merlot	N total	10,0	11,5	22,2	29,2	31,5	49,8
	NH_4	6,7	5,0	7,5	6,4	3,8	5,5
	NH_2	1,2	2,5	4,7	5,8	6,5	7,5
Malbec	N total	31,6	36,5	41,9	53,5	71,8	80,2
	NH_4	22,4	20,3	16,4	15,6	15,4	15,4
	NH_2	0,8	5,3	6,5	9,6	10,5	12,4
Sauvignon ...	N total	24,8	28,4	36,8	42,5	51,2	51,3
	NH_4	13,9	12,0	12,9	12,5	13,1	12,6
	NH_2	3,3	4,6	5,1	5,4	6,4	10,1
Sémillon	N total	23,1	26,2	30,5	38,2	34,4	40,0
	NH_4	13,2	13,1	10,8	10,0	8,8	9,0
	NH_2	3,9	4,8	5,5	6,4	6,9	7,6

ici que l'azote est deux fois plus abondant dans les pellicules à la fin septembre qu'au début d'août, alors que la teneur des pépins est la même.

2° *Conditions qui commandent la teneur en NH_4.* — Une synthèse des substances azotées s'opère dans le grain de raisin à partir du cation ammonium. Il est évident en effet que le raisin élabore lui-même certaines molécules azotées, puisque le cation NH_4 diminue assez généralement dans la baie. Mais en même temps le cation ammonium est apporté de manière continue au grain pendant toute la durée de la maturation. De l'ampleur de ces deux phénomènes dépend la teneur en NH_4 que présente le grain à un moment donné. Parfois la migration peut masquer la protéosynthèse et NH_4 reste stable ou augmente même légèrement ; mais le plus souvent la migration étant plus lente, on voit la teneur en NH_4 diminuer.

Dans le raisin vert, NH_4 représente souvent la moitié et jusqu'aux 4/5 de l'azote total; avec la véraison nous sommes au point de départ de la protéosynthèse.

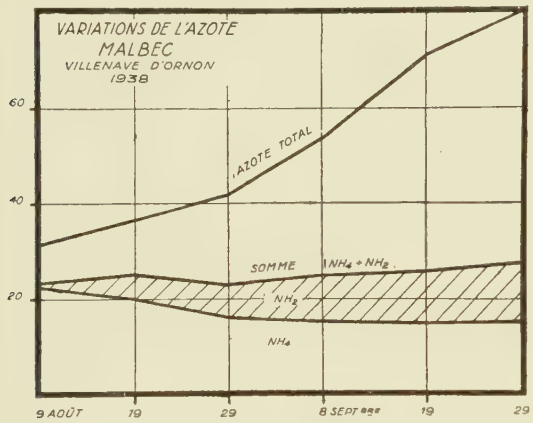

Fig. 6. — *Evolution des diverses formes de l'azote dans la pulpe du raisin Malbec au cours de la maturation en* 1938.

Les teneurs sont exprimées en milligr. dans la pulpe de 100 baies de raisin. Ce graphique représente de manière très expressive un phénomène de protéosynthèse. NH_4 diminue malgré la migration continuelle ; les acides aminés augmentent, mais c'est surtout les corps azotés à poids moléculaire élevé, polypeptides, peptones, protéides, qui augmentent considérablement.

3° *Evolution de l'azote aminé.* — D'août à octobre, sans exception et quels que soient les cépages envisagés, le sol du vignoble, les conditions particulières de l'année, la teneur en acides aminés augmente continuellement dans la baie et dans le moût.

La réaction de la p.diméthylaminobenzaldéhyde, qui donne le tryptophane à l'état d'acide aminé ou fixé à l'extrémité d'une chaîne peptidique, est nette dans le moût à partir du 20 septembre ; elle augmente avec l'état de maturité ; les jus de raisins mûrs peuvent contenir une dizaine de milligrammes de tryptophane.

On peut voir que la proportion d'azote aminé contenu dans le verjus est toujours très faible, souvent presque nulle ; c'est uniquement après la véraison que le raisin commence à recevoir ou à synthétiser des quantités sensibles d'aminoacides.

L'augmentation de l'azote aminé suit l'apport d'azote total, mais ce dernier est en général proportionnellement plus rapide. L'azote aminé, qui représente dans les jus verts la moitié ou le tiers de l'azote organique, n'en représente plus que le quart ou le huitième quand la maturité est atteinte. En d'autres termes, on constate au fur et à mesure que le raisin

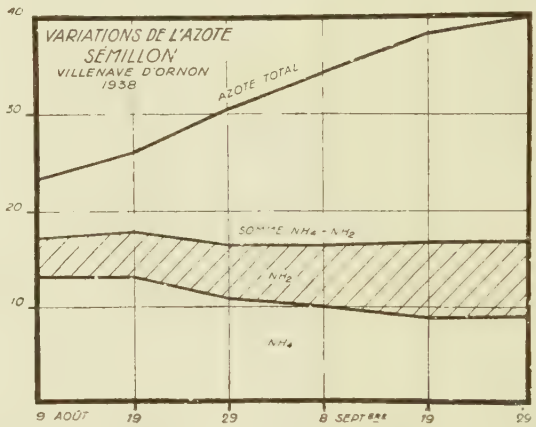

Fig. 7. — *Evolution des diverses formes de l'azote de la pulpe de raisin Sémillon au cours de la maturation en* 1938.

Teneurs en milligr. d'azote dans la pulpe de 100 baies de raisin. Le phénomène est le même que dans la fig. 6 : à la véraison, l'azote du raisin est surtout de l'azote minéral ; à la maturité, surtout de l'azote organique.

avance en maturité, que les substances azotées de la pulpe sont composées de molécules plus lourdes. Elles sont certainement synthétisées dans la baie elle-même. On considère en effet que les peptones et les protéides sont pour l'azote, d'une manière plus particulière, des formes de réserve, et ammoniaque, acides aminés et polypeptides faiblement polymérisés, en sont les formes habituelles de migration ; leur molécule moins volumineuse leur permet de circuler librement dans la plante. Les grosses molécules des peptones et des protéides que l'on voit s'accumuler dans la baie, y seraient donc intégralement édifiées avec ces matériaux

Les figures 6 et 7 donnent une représentation très claire de cette protéosynthèse.

DIFFÉRENCIATION DES CÉPAGES

Les fruits des divers cépages ne se comportent pas au cours de leur maturation absolument de la même façon, et à la maturité, leurs moûts accusent des différences de composition fort importantes. Mais ces caractères sont-ils constants d'une année à une autre, d'un lieu à un autre ? Des essais qui portent seulement sur deux vendanges donnent difficilement une réponse définitive à cette question. Les observations se compliquent encore du fait des différences souvent profondes, dans l'aspect comme dans le rendement, qui existent entre les individus d'un même cépage. La pureté d'un cépage n'est pas absolue, et la notion de cépage se rapporte plutôt à une sorte de moyenne. Il faudrait opérer sur des pieds de vigne types appartenant à une même lignée génétique sélectionnée.

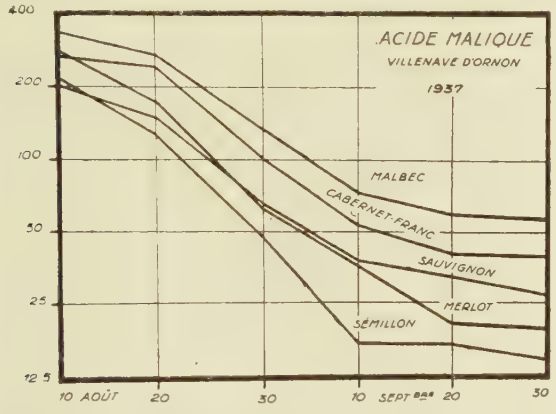

Fig. 8. — *Evolution de l'acide malique dans les cépages fins du Bordelais en* 1937.
Les teneurs en acide malique, en milliéquivalents par litre de moût, sont représentées en abcisse en valeurs logarithmiques ; de cette façon sont mieux mises en évidence les différences entre les divers cépages au moment des vendanges.

Cependant certains caractères sont ici suffisamment marqués pour être considérés comme acquis. L'anion malique par exemple est l'élément le plus variable au cours de la maturation, d'un cépage à l'autre et d'une année à l'autre. Ainsi en 50 jours, l'acide malique baisse souvent de plus de 90 % ; en 1938 la teneur en acide malique du Sauvignon est plus d'une fois et demie plus élevée qu'en 1937 , le moût de raisin Malbec à la maturité possède 4 fois plus d'anion malique que le moût de Sémillon.

L'évolution de l'acide malique dans les divers cépages est représentée par les graphiques 8, 9 et 10. Il n'est jamais brûlé complètement ; une teneur limite est atteinte, caractéristique de la variété et de l'année.

Les teneurs en acide tartrique sont beaucoup moins variables d'un cépage à l'autre pour une même année, et ce sont surtout les teneurs en acide malique qui commandent l'acidité de titration du moût. On peut classer les cépages fins étudiés en variétés acides com-

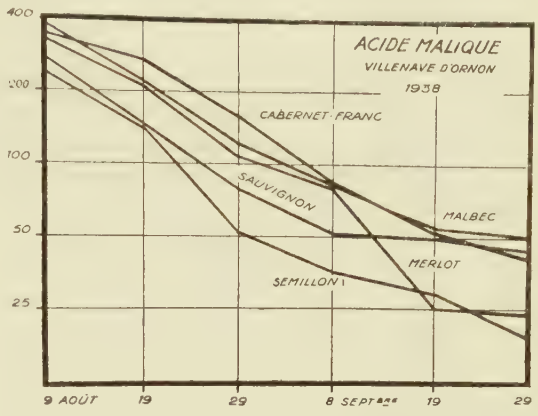

Fig. 9. — *Evolution de l'acide malique dans les cépages fins du Bordelais en* 1938.
Les teneurs en acide malique, en milliéquivalents par litre de moût, sont ici aussi représentées en valeurs logarithmiques. Le classement des cépages est à peu près le même qu'en 1937 ; les teneurs sont sensiblement plus élevées.

me le Malbec et en variétés peu acides comme le Merlot et surtout le Sémillon.

Il n'est pas douteux que le caractère acide des cépages fut un des premiers éléments qui ait présidé à leur choix pour fixer l'encépagement d'une région. On peut remarquer à ce

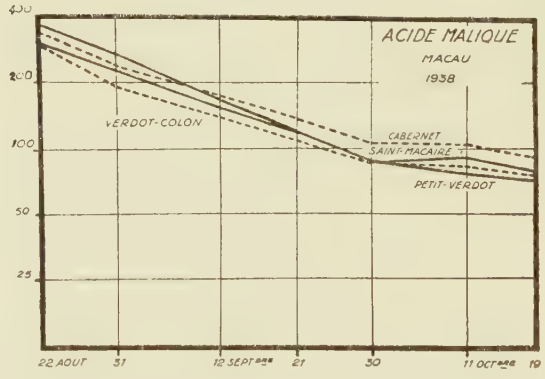

Fig. 10. — *Evolution de l'acide malique dans un vignoble de palus.*
Teneurs en milliéquivalents par litre de moût reportées en valeurs logarithmiques. La chute de l'acide malique est ici bien moins rapide ; les proportions à la maturité sont beaucoup plus élevées que dans le vignoble de Graves ; les cépages étudiés sont des cépages acides.

sujet que les Cabernets, cépages de base du Bordelais, ont été encadrés, probablement dans le but d'obtenir des vins équilibrés, par une variété assez riche en acide malique, le Malbec, qui donnera de la fraîcheur en années

de bonne maturité, et par une variété pauvre en acides, le Merlot, qui donnera de la souplesse, les années où l'été a été froid.

Mais les caractères météorologiques de l'année n'impriment pas de la même façon et avec la même force leurs particularités à tous les cépages. C'est ainsi que malgré les médiocres conditions de l'été 1938, le raisin Malbec a accumulé presque autant de sucres qu'en 1937 et il n'a pas conservé davantage d'acides ; pour le Sauvignon par contre les conditions de l'été 1938 ont été désastreuses ; sa teneur en sucres est plus faible de 34 %, par rapport à la récolte de 1937 ; son acidité est plus forte. Les variétés réagissent donc d'une manière très personnelle aux influences extérieures, ce qui complique encore les tentatives de différenciation physiologique des cépages par l'étude de la composition de leurs fruits.

On peut remarquer que, dans une certaine mesure, les caractéristiques de composition que posséderont plus tard les raisins mûrs des divers cépages, sont déjà inscrites dans le fruit au moment de la véraison ; ainsi en 1938 comme en 1937, au début d'août, le Malbec est déjà le cépage le plus riche en acide malique et le Sémillon le plus pauvre. C'est d'abord dans la feuille, organe de photosynthèse, dans ce laboratoire d'élaboration des matériaux, qu'existe la distinction entre les cépages, beaucoup plus peut-être que dans la baie de raisin, organe de stockage, où une partie seulement des matériaux est consommée.

Cependant des différences apparaissent lorsqu'on compare pour divers cépages la nature et la proportion des corps brûlés dans le fruit par le ferment respiratoire. On a observé dans les essais de chauffage des raisins que la respiration détruit électivement certaines substances ; indépendamment de l'acide malique consommé aisément par tous, le cépage Verdot-Colon par exemple perd beaucoup de glucose et une quantité notable d'acide tartrique.

Les teneurs des différents corps azotés permettent encore de faire une discrimination entre les cépages. Certains caractères paraissent assez solidement fixés, même lorsqu'on change de sol ou qu'on compare des années différentes. Il existe des variétés riches en azote total, les Cabernets, le Malbec, le Sauvignon, et des variétés pauvres, le Sémillon. Le Merlot et le Sémillon sont encore pauvres en azote aminé et en azote ammoniacal.

Il nous semble que la physiologie de la baie doit aider l'ampélographie dans la distinction des cépages. Peut-être cette science ne s'attache-t-elle pas assez encore à l'étude des phénomènes de la composition intime de la plante, de la feuille, du grain de raisin, qui cependant sont l'essence même de toute différenciation, puisqu'on tend à admettre que ce sont précisément les caractères biochimiques qui commandent les apparences morphologiques. Il est certain par exemple que la mesure de l'intensité et du quotient respiratoire des raisins de cépages différents et la connaissance des corps brûlés par le ferment respiratoire aboutit à une notion de différenciation aussi exacte que la mesure des angles des nervures des feuilles par exemple.

Il faudrait en définitive que la différenciation des cépages ne soit pas basée uniquement sur la simple description architecturale, mais sur les phénomènes physiologiques qui ont en même temps un grand intérêt pratique, puisqu'ils nous apprennent les causes de telle ou telle différence dans la composition du fruit, et par conséquent du vin, et nous permettent d'entrer dans l'intimité des mécanismes.

INDICES ET COEFFICIENTS DE MATURITÉ

Il est très difficile d'adopter une définition rigoureuse de l'état de maturité ; ce n'est pas d'abord un caractère absolu. Suivant la température de l'été, le raisin est au moment des vendanges plus ou moins mûr ; il n'y a pas, en réalité, un état limite, définitif. Pour chaque année, pour chaque condition particulière, existe cependant un état optimum possible de maturité. Mais comment définir ce plafond et juger qu'il est atteint ?

De nombreux rapports entre les constituants du raisin ont été choisis dans ce but. D'abord le rapport $\frac{\text{sucres}}{\text{acidité titrée}}$ souvent appelé à l'étranger *index de maturité* de Gillis et Odieredi ou de Keliofer ; les sucres sont exprimés en grammes, l'acidité de titration en grammes d'acide tartrique. Au cours de la maturation les sucres varient grossièrement en sens inverse de l'acidité ; mais cette règle n'a aucun fondement physiologique et c'est pourquoi elle perd beaucoup de sa rigueur lorsqu'on change de cépage par exemple ; car il existe des variétés riches à la fois en acides et en sucres (le Petit-Verdot par exemple en Gironde). On sait que l'index de maturité correspondant au goût sucré et à la maturité commerciale des raisins de table est très variable d'un cépage à l'autre, de 20 à 40. S'il faut cependant à tout prix définir l'état de maturité par des rapports, c'est à notre avis le rapport $\frac{\text{sucres}}{\text{acidité}}$ qui est le plus expressif, lorsqu'on considère un cépage donné. Dans nos essais,

il s'est montré très différent suivant les variétés en 1937, plus constant et plus bas en 1938. L'année 1937 a offert en quelque sorte aux cépages les conditions maxima pour atteindre leur optimum possible de maturité.

Le rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$ repose sur la plus grande fragilité du glucose vis-à-vis de la combustion cellulaire, par rapport à son isomère, le lévulose. On sait depuis les travaux de Bouffard (28), de Barth, de Gayon et Dubourg (29), que ce rapport baisse durant la maturation sur le cep ; il en est de même pendant le chauffage des raisins ou une longue conservation en serre (Venezia et Gentilini (30). Lorsque la maturité est atteinte, il est égal à 0,95 environ pour les Vinifera. Mais il est peu sensible, ses variations sont faibles pour des degrés de maturité très différents. Un peu plus bas en 1938, il indiquerait une meilleure maturation cette année-là qu'en 1937, ce qui est inexact. Les documents établis par Coulouma au cours de nombreuses récoltes sur les teneurs en glucose et en lévulose des moûts de l'Hérault, montrent de même, que le rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$ ne peut servir de constante de maturité (31).

Tenant compte de ce que l'acide malique diminue constamment au cours de la maturation, alors que la teneur en acide tartrique est à peu près stable, Baragiola et Schuppli proposèrent de définir le degré de maturité par le rapport $\frac{\text{acide tartrique} \times 100}{\text{acidité titrée}}$, l'acidité étant exprimée en acide tartrique. Ferré donna le nom de coefficient de maturation au rapport $\frac{\text{acide tartrique} \times 100}{\text{acidité} + \text{alcalinité des cendres}}$ Ces rapports ne sont somme toute qu'une autre expression du rapport $\frac{\text{acide tartrique}}{\text{acide malique}}$. Mais en réalité il n'y a aucune relation physiologique fixe entre ces deux acides, les étés de 1937 et 1938 le montrent. En 1938 l'acide tartrique est plus élevé de 50 % dans plusieurs cépages et bien que la maturité soit plus mauvaise, le coefficient de maturation paraît meilleur.

Ferré a encore indiqué *un coefficient de saturation* des acides :

$$\frac{\text{alcalinité des cendres} \times 100}{\text{acidité titrée} + \text{alcalinité des cendres}} \times 2$$

qui se trouve plus élevé en année de bonne maturité. Il est fondé en somme sur l'accumulation continue des bases, tandis que diminuent progressivement les acides organiques Mais cette accumulation est essentiellement indépendante de la combustion des acides et du stockage des sucres. Ce coefficient exprime assez grossièrement l'acidité réelle du moût et n'est pas plus expressif qu'une simple mesure de pH.

Evidemment toutes ces relations que présentent entre eux certains constituants chimiques du raisin et qui ont été proposées pour chiffrer son degré de maturité, signifient en elles-mêmes quelque chose, et sont qualitativement exactes, parce qu'il est général que l'acidité baisse et que les sucres et les matières minérales augmentent dans le processus de la maturation. Mais ces phénomènes ont des facteurs bien différents. La quantité des sucres est en rapport avec l'activité solaire, plus exactement avec les radiations lumineuses qui activent la fonction chlorophyllienne ; l'acide tartrique dépend de la température, mais surtout du régime des pluies, tandis que l'acide malique dépend presque uniquement de la température ; quant aux bases minérales, elles suivent la circulation de l'eau dans la plante.

Ces phénomènes étant indépendants se traduisent par l'indépendance réciproque de ces indices, au point de vue quantitatif. Ils ne sauraient être de ce fait universels, et s'appliquer à des cépages différents et à des conditions de climat et de culture différentes.

En définitive, ces rapports paraissent être d'inutiles complications d'expression et ils ne sont pas plus significatifs que les chiffres bruts de l'acidité de titration, du pH, de la teneur en sucres et, surtout, de la teneur en acide malique, lorsqu'on rapporte ces derniers aux valeurs limites correspondant à une parfaite maturité, connues par expérience pour un cépage donné, dans une région donnée et même, un vignoble donné.

De même, on définira selon nous bien plus exactement les normes de maturité qu'un raisin de table doit présenter pour être acceptable pour la consommation, en fixant pour un cépage défini une teneur minimum en sucres et une teneur maximum en acide malique, qu'en fixant un certain rapport minimum $\frac{\text{sucres}}{\text{acidité}}$.

D'ailleurs en œnologie analytique, la notion de composition minimum envisagée par région et types de vin, se substituera à la notion de rapports universels limites. Le système actuel des règles œnologiques, insuffisant pour déceler infailliblement les vins mouillés par exem-

ple (*), sera remplacé pour chaque région et type de vin par des minima de composition. Mais un énorme travail analytique de documentation est encore à faire, tant pour les moûts des cépages français que pour les vins.

En pratique à quel moment doit-on vendanger ? Il n'existe pas de cycle végétatif bien défini permettant de fixer la date de la maturité, connaissant la date de la floraison ou de la véraison par exemple; des observations faites dans le Midi, sur un grand nombre d'années, montrent que la période végétative de la floraison à la maturité peut varier de 57 à 133 jours. L'essai fait par certains auteurs de rapporter la date des vendanges à la somme des températures de l'été (32), ou encore du printemps (33), n'est pas absolument démonstratif.

D'une manière générale, il a été souvent dit et démontré qu'on vendange toujours trop tôt et que la date des vendanges ne correspond pas toujours en fait avec la date de la maturité (Voir notamment les intéressantes études pratiques de DE BOIXO (34).

D'ailleurs la définition de la maturité n'est pas une, et peut varier suivant les possibilités de travail et les desseins mêmes du viticulteur. S'il ne recherche que la quantité, la maturité sera le moment où le poids moyen du grain, suivi par des pesées successives d'un échantillon moyen, sera maximum, ou celui où la teneur moyenne en sucres d'une baie sera la plus forte. S'il recherche au contraire la qualité, au détriment de la quantité, il attendra le plus longtemps possible que l'évaporation concentre les sucres et que les acides soient brûlés. A notre avis en Gironde en matière de vins fins, c'est la teneur en acide malique qui doit être suivie et on doit, au détriment même de la teneur en sucres, attendre la combustion la plus complète possible de cet acide, car c'est l'acide malique qui fixe pour toute sa vie l'acidité d'un vin, comme il sera démontré plus loin.

(*) Ces règles œnologiques en effet se contredisent souvent ; cette question est traitée dans le manuel d'analyses : *Analyse et contrôle des vins*, par J. RIBÉREAU-GAYON et E. PEYNAUD, Librairie Polytechnique Ch. Béranger, Paris, 1947.

BIBLIOGRAPHIE

(1) GENEVOIS, *Rev. de Vitic.*, 1938 (88), 103.
(2) GIRARD et LINDET, *Rev. de Vitic.*, 1895 (4), 317; 1896 (6), 173 , 1898 (9), 736.
(3) GERBER, *Ann. Scien. Natur.*, 1896 (4).
(4) LABORDE et DESPAGNE, *Rev. de Vitic.*, 1900.
(5) FERRÉ, *Chimie et Industrie*, IVe Congrès de Chimie Industrielle, 1925. *Ann. Falsif. Fraudes*, 1928 (21), 75. Congrès intern. de Viticulture, Paris, 1937, *C. R.*, p. 196.
(6) DEPARDON, DARIDAN et BURON, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1933 (26), 94.
DEPARDON et BURON, *Prog. agric. vitic.*, 1936 (106), 159.
(7) HUGUES, *Prog. agric. vitic.*, 1910. *Ann. Falsif. Fraudes*, 1929 (22), 463.
HUGUES et BOUFFARD, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1936 (29), 279.
(8) MARTIN, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1931 (24), 276.
(9) MANCEAU, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1923 (16), 341, 1924 (17), 275.
(10) CASALE, IVe Congrès de la Vigne et du Vin, Lausanne, 1935 ; *Nueva Anto. agrar. enol. e fito.*, 1930, p. 190.
(11) DALMASSO et VENEZIA, *Ann. Staz. Sperim. Vitic. Enol. Conegliano*, Id. 1935 (5), 1936-1937 (7).
(12) COPEMAN, *Union S. A. Dept. Agric. Sci. Bull.*, 1924, 1926, 1927.
(13) RONDAREFF, *Das Weinland*, 1939 (11), 164.
(14) BARAGIOLA et SCHUPPLI, *Landw. Jahrbuch Schweiz*, 1916, p. 455.
(15) BENVEGNIN, *Ann. Agric. Suisse*, 1936, p. 899, 1937, p. 1.045.
(16) PEYNAUD, *Rev. de Vitic.*, 1939 (90), 189.
(17) PEYNAUD, *P. V. Soc. Sc. Phys. Bordeaux*, 1938, 1939.
(18) RIBÉREAU-GAYON et PEYNAUD, *C. R. Acad. Agr.*, 1938 (24), 535.
(19) L. GATET, *Recherches biochimiques sur la maturation des fruits, Thèse Sciences*, Bordeaux, 1939.
L. GATET et GENEVOIS, *Rev. de Vitic.*, 1940.
(20) BRANAS, *Rev. de Vitic.*, 1937 (87), 207.
(21) DE BOIXO, *Prog. agric. vitic.*, 1938 (109), 518.
(22) CHOUCHAK, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1928 (21), 198.
(23) PEYNAUD, *Rev. de Vitic.*, 1939 (90), 469.
(24) HEIDUSHKA et PYRIKI, *Zeit. Unters. Lebens.*, 1929 (58), 378.
(25) WEGER, *Wein u. Rebe*, 1938 (20), 105.
(26) MATHIEU, *Rev. de Vitic.*, 1906, p. 314.
(27) VENTRE et BOUFFARD. Voir VENTRE, *Traité de Vinification pratique et rationnelle*, t. I, p. 36, Coulet édit., Montpellier.
(28) BOUFFARD, *Ann. Ecole nat. Agric. Montpellier*, 1889 (4), 359.
(29) GAYON et DUBOURG, *Rev. de Vitic.*, 1896.
(30) VENEZIA et GENTILINI, *Ann. Tecnica Agr.*, 1935 (8).
(31) COULOUMA, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1921, 1932, 1933, 1935, 1936.
(32) MEMERY, *Feuille vinicole*, 20 déc. 1937.
(33) TRUCHET, *Prog. agric. vitic.*, 1938 (109), 287.
(34) DE BOIXO, *Prog. agric. vitic.*, 1917, 1934, 1935, 1936. *Rev. Agric. de France*, 1932, 1933.

CHAPITRE III

Métabolisme des acides organiques pendant la fermentation alcoolique

LE bilan des transformations des acides du moût pendant la fermentation a été établi, ainsi que les bilans acidimétriques successifs à divers stades de la fermentation. Des essais directs chiffrent les productions des acides succinique et lactique. La formation de l'acide acétique est particulièrement étudiée ; il est démontré que cet acide provient d'une dismutation de l'éthanal et qu'il est réduit en partie en alcool. Une petite formation d'acide citrique a été observée. Enfin l'acide malique diminue constamment de 10 à 25 % au cours de la fermentation anaérobie avec des levures pures.

I. BILANS DES ACIDES AU COURS DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE

PASTEUR observa en 1864 une augmentation assez grande de l'acidité du jus de raisin pendant la fermentation (1) ; il avait démontré en 1860 qu'apparaît dans la fermentation alcoolique 0,6 gr. d'acide succinique pour 100 gr. de sucre fermenté. Il se fait également une petite proportion d'acide acétique dans la fermentation anaérobie ; PASTEUR lui-même l'avait reconnu. Les œnologues savent aujourd'hui que la levure alcoolique forme toujours une petite quantité d'acide lactique, si bien que les vins issus des fermentations les plus pures contiennent toujours de 6 à 10 milliéquivalents de cet acide. Quelques milliéquivalents de NH_4 sont consommés par la levure l'acidification qui en résulte, variable suivant la teneur initiale du moût, peut s'élever jusqu'à 10 milliéquivalents. La fermentation provoque donc une acidification du milieu. Mais elle a encore comme conséquence la précipitation du bitartrate de potassium, moins soluble en milieu alcoolique ; de plus la diminution d'une petite quantité d'acide malique est constante, mais a été moins bien étudiée. En définitive, l'acidité de titration du moût en fermentation augmente peu et parfois diminue.

Ces variations des acides sont donc bien connues, encore que souvent inexpliquées, mais aucun exemple complet n'a été donné de ces réactions (*) ; aucun bilan des transformations des acides du moût par fermentation n'a été publié. L'essai suivant porte sur un moût de raisins rouges Petit-Verdot, mis en fermentation à 25° par une levure pure, à l'abri de l'air, dans un récipient muni d'un barboteur. A différents intervalles après le départ de la fermentation, sont prélevés des échantillons, aussitôt pasteurisés et conservés jusqu'au moment des analyses.

Le tableau 27 rapporte les résultats de ces analyses, transcrits sous forme de bilans acidimétriques et de bilans des transformations. La première partie du tableau correspond aux variations d'acidité, en corrigeant les chiffres de la précipitation du bitartrate de potassium; elle donne les résultats comme s'il n'y avait pas eu de précipitation. La deuxième partie

(*) Elles ne doivent pas être confondues avec les phénomènes qui accompagnent la vie de la levure après la fermentation, observés par Kayser (2) au contact de l'air, et qui sont des phénomènes de respiration. Il est bien entendu que les acides du liquide fermenté achevé, conservé à l'abri de l'air avec ses levures, ne se modifient plus si les bactéries anaérobies n'interviennent pas.

donne l'analyse des vins obtenus après un repos de plusieurs mois, c'est-à-dire à l'équilibre quant à la précipitation du bitartrate. Il y a eu 24 milliéquivalents d'acides formés, soit environ 1/6 des acides du vin immédiat, sursaturé au point de vue cristallin, ou 1/4

Cependant, l'étude de la formation des acides volatils a été un peu mieux approfondie. Nous n'étudions pas la précipitation de l'acide tartrique que commandent des équilibres parfaitement connus, qui ont été analysés récemment par M. Genevois (3).

TABLEAU 27

Bilans des acides au cours de la fermentation alcoolique

Les résultats sont exprimés en milliéquivalents

	Sucres gr.	Alcool	Glycérol	pH	Cations			Somme des cations	Anions							Somme des anions
					Acidité de titration	Alcalinité des cendres	NH_4		Acide tartrique	Acide malique	Acide citrique	Acide acétique	Acide succinique	Acide lactique	Acide phosphoriq.	
Avant précipitation du bitartrate de potassium																
Avant ferment.	166	1°1	—		95	61.0	1.9	*158*	101	46.5	3.5	1.0	—	—	1.5	*153*
Après 24 h.	134	2°2	53		104	61.7	0.4	*166*	101	45.3	4,0	6,5	2.9	2,0	1,5	*163*
Après 2 jours	86,0	5°0	58		107	62.0	0.4	*169*	101	45.0	4.2	5,5	7.1	3.2	1.5	*167*
Après 3 jours	56,5	6°8	67		107	62.1	0.3	*169*	101	43.5	4.5	5.0	8.7	4,0	1,5	*167*
Après 8 jours	6.5	9°9	82		112	62.4	0.3	*175*	101	41,4	4,7	3,8	11.2	9.0	1.5	*172*
Bilan des transformations					*+17*	*+1,4*	*−1,6*	*+16,8*		*−5.1*	*+1,2*	*+2,8*	*+11,2*	*+9,0*		*+ 19,1*
Après précipitation du bitartrate de potassium																
Avant ferment.				3.40	72	38.0	1,9	*112*	55.2	46,5	3.5	1.0	—	—	1.5	*108*
Après 24 h.				3.40	78	35.3	0.4	*114*	48.2	45.3	4.0	6.5	2.9	2.0	1.5	*110*
Après 2 jours				3.45	80	35.0	0.4	*115*	47,0	45.0	4,2	5.5	7.1	3.2	1,5	*113*
Après 3 jours				3.45	80	34.8	0.3	*115*	46,3	43.5	4.5	5,0	8.7	4.0	1,5	*113*
Après 8 jours				3.49	80	30.5	0.3	*111*	37.2	41.4	4,7	3.8	11.2	9.0	1,5	*108*
Bilan des transformations					*+8*	*−7.5*	*−1,6*	*−1,1*	*−18,0*	*−5,1*	*+1,2*	*+2,8*	*+11,2*	*+9,0*		*+1,1*

des acides du vin stabilisé. Cette proportion semble assez générale ; du grand nombre de résultats donnés au chapitre suivant, il découle, en effet, que 25 à 30 % des acides que possède un vin proviennent de la fermentation ; le restant vient du raisin, avec ou sans transformation ultérieure.

Le tableau 27 ne renseigne pas seulement sur les différences de composition entre le moût et le vin final, il donne encore les positions intermédiaires et la courbe des variations.

Nous constatons dans ce tableau : 1° La formation de divers acides : succinique, lactique, acétique selon les observations classiques et aussi, en très petite quantité, citrique; 2° Une faible diminution de l'acide malique Chacun de ces phénomènes est étudié dans les paragraphes suivants. Le problème est vaste ; nous n'en donnons pas une étude détaillée, mais seulement quelques exemples typiques

II. FORMATION DE L'ACIDE SUCCINIQUE

La production d'acide succinique est continue au cours de la fermentation ; elle se montre proportionnelle à la quantité de sucre fermenté, mais pas d'une manière rigoureuse La fermentation de 100 gr. de sucre s'est accompagnée, dans l'essai du tableau, de la formation de 0,45 à 0,50 gr. d'acide succinique ; il n'y a aucun parallélisme avec la formation de glycérol, qui, on le sait depuis Laborde, apparaît surtout au début de la fermentation alcoolique.

Pour une cinquantaine de vins de diverses origines analysés peu de temps après la fermentation, la quantité d'acide succinique formée pour 6° d'alcool produit, soit grossièrement 100 gr. de sucres fermentés, a varié de 0,25 à 0,65 gr., avec moyenne générale de 0,47 gr., ce qui correspond à la formation moyenne de 80 mgr. par degré d'alcool. Le

poids d'acide succinique formé peut donc varier dans des limites assez étendues, davantage que du simple au double.

Le processus de la formation d'acide succinique n'a pas été encore exactement fixé. On considère généralement qu'il dérive du sucre, tandis que quelques auteurs estiment encore qu'il provient de certains aminoacides. Cependant la relation qui l'unit au sucre fermenté, prouve au contraire qu'il dérive de la molécule glucidique. Sa production à partir de l'acide pyruvique ou de l'éthanal est possible. Suivant une hypothèse de M. Genevois (4), 5 molécules d'éthanal pourraient donner 1 molécule d'acide succinique et 3 d'alcool éthylique, avec fixation d'une molécule d'eau :

$$5\ CH_3.COH + H_2O = COOH.CH_2.CH_2.COOH + 3\ CH_3.CH_2OH.$$

III. FORMATION DE L'ACIDE LACTIQUE

Il y a eu dans les essais du tableau 27, apparition de 9 milliéquivalents d'acide lactique. Tous les vins, même provenant de fermentations très pures, contiennent ainsi des doses d'acide lactique toujours supérieures à 5 milli équivalents, soit 0,4 gr. par litre. Le tableau 28 donne pour 15 levures isolées de vins différents, fermentant un même moût de raisin, les quantités d'acide lactique formées. Elles sont assez constantes et varient assez peu avec la race de la levure : de 5,0 à 7,0 milliéquivalents. Le tableau 29 montre que des écarts de pH de 2,6 à 7,0 n'ont aucune influence sur cette formation. Casale a cependant observé que la dose d'acide lactique apparue serait un peu plus forte aux pH élevés. Aubel a constaté aussi que l'acide lactique formé par une levure de champagne est plus abondant lorsque les conditions d'anaérobiose sont plus strictes.

La levure alcoolique provoque donc toujours des traces de fermentation lactique ; environ 0,5 % du sucre fermenté par la levure conduit à la formation d'acide lactique.

$$C_6H_{12}O_6 = 2\ CH_3.CHOH.COOH$$

Toutes les fois qu'un vin présentera davantage d'acide lactique que la teneur attribuable à la formation par la levure alcoolique, que l'on peut fixer au plus à 9 ou 10 milliéquivalents, c'est qu'il aura été le siège d'une fermentation lactique provoquée par les bactéries : piqûre lactique à partir des sucres, fermentation malolactique à partir de l'acide malique, tourne à partir de l'acide tartrique et du glycérol. La teneur en acide lactique est donc très utile à connaître dans la pratique œnologique Son dosage, comme celui de l'acide malique, devrait être plus souvent effectué ; il conviendrait de l'envisager dans les méthodes officielles d'analyse des vins, comme cela existe déjà en Suisse.

TABLEAU 28

Formation d'acide lactique au cours de la fermentation avec 15 levures différentes
Moût de raisin : 156 gr. de sucres par litre ; pH 3,26

Origine des levures	Acide lactique formé	Origine des levures	Acide lactique formé
I. Cantenac, Gironde	5,0	IX. Parsac, Gironde	5,1
II. Macau, Gironde	5,7	X. Arbis, Gironde	7,0
III. Oran, Algérie	5,8	XI. Couquèques, Gironde	6,5
IV. Portets, Gironde	5,3	XII. St-Emilion, Gironde	5,1
V. Macau, Gironde	5,8	XIII. Villeneuve, Gironde	5,8
VI. Savigny, Côte-d'Or	5,0	XIV. Créon, Gironde	5,0
VII. Budos, Gironde	5,5	XV. Levure de boulangerie	6,5
VIII. Fronsac, Gironde	5,4		

TABLEAU 29

Influence du pH sur la formation d'acide lactique
Moût de raisin : 180 gr. de sucres par litre, ajusté à différents pH

	pH 2,6	pH 3,2	pH 3,8	pH 4,2	pH 5,0	pH 7,0
Levure de Fronsac	6,0	5,4	5,4	6,7	6,7	5,7
Levure de St-Emilion	5,1	5,1	5,3	6,3	5,6	5,2

IV. FORMATION ET RÉDUCTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE AU COURS DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE (5)

A pH 3 ou 4 l'acide acétique, produit secondaire constant de la fermentation alcoolique, est formé en presque totalité par la fermentation des premiers 50 gr. de sucres. Si on opère dans des conditions d'anaérobiose stricte, on peut assister avec certaines levures à une diminution de l'acidité volatile, dès que la moitié du sucre a disparu. Lorsque la fermentation est provoquée dans un milieu qui contient déjà de l'acide acétique, une dizaine de milliéquivalents par exemple, on observe et dès le début de la fermentation, non pas une formation, mais une diminution importante de l'acide acétique

Ces diminutions, qui varient beaucoup d'une levure à l'autre, sont dues à la réduction de l'acide acétique en éthanol au cours de la fermentation. Plusieurs faits concordant exposés ici laissent supposer que l'acide acétique et, à des degrés divers, les autres mono-acides simples, se comportent en effet comme des accepteurs d'hydrogène.

L'acide acétique provient de la dismutation de l'éthanal, ainsi que le montrent des essais de fermentation en présence de dimédon, réactif qui capte l'éthanal.

A. Hypothèse d'une réduction des mono-acides simples au cours de la fermentation alcoolique

Reisch (6) a trouvé en 1905 que les acides volatils étaient formés à peu près en totalité durant la première période de la fermentation alcoolique et que la formation cessait pratiquement lorsque la moitié du sucre était transformée en alcool. Ceci a été confirmé par Osterwalder en 1912 et plus récemment par les travaux de Zimmermann en Allemagne (7), Salvarezza en Italie (8), Joslyn et Dunn aux Etats-Unis (9). C'est encore ce que l'on constate dans le tableau 27.

Certains faits nouveaux ont été mis en lumière par les récents travaux de Ventre (10), qui furent le point de départ de nos essais.

Expériences de Ventre. — Cet auteur a constaté pendant la fermentation en anaérobiose du jus de raisin que les acides volatils ajoutés au moût diminuent dans de grandes proportions ; la disparition est d'autant moins importante que l'acide envisagé est de poids moléculaire plus élevé. Ainsi les pertes atteignent pour l'acide formique jusqu'à 84 % de la quantité ajoutée, pour l'acide acétique jusqu'à 76 % ; elles sont moins élevées pour les acides supérieurs.

Il ne faut pas confondre ces observations avec les phénomènes que Kayser avait observés, en laissant en présence d'air pendant plusieurs mois le liquide fermenté après la disparition des sucres, et qui consiste en une deshydrogénation de ces acides par un phénomène de respiration cellulaire.

Sortant du cadre du laboratoire, Ventre a constaté que l'on pouvait diminuer la teneur en acides volatils de volumes importants de vins altérés par l'acescence ou la tourne, par une refermentation après coupage avec une certaine proportion de moût frais. Des observations analogues ont encore été faites dans le domaine industriel par Ch. Bertin, en 1934, par G. Mathieu en 1939 (11).

Ventre ne fait aucune allusion dans son étude à ce que peuvent devenir ces acides. Peu de temps après la publication des instructives expériences de Ventre, il nous fut possible, en reprenant les chiffres expérimentaux de l'auteur, de formuler l'hypothèse que les acides gras volatils sont réduits en alcools correspondants (12).

Rappelons les conditions de l'essai envisagé: Ventre a introduit dans une série de flacons de moût de raisin des quantités croissantes d'acide acétique, et après ensemencement et fermentation, les liquides obtenus ont été soumis à l'analyse. Dans le tableau suivant sont reproduits, recalculés en milliéquivalents par litre, les résultats de cet essai. Le milliéquivalent de sucre est compté pour 90 mgr., d'alcool pour 46 mgr. et d'acide acétique pour 60 mgr.

Ventre ayant observé qu'en présence d'acide acétique, il fallait moins de grammes de sucres pour produire un degré d'alcool, a été amené à penser que cet acide, qui possède déjà un certain pouvoir infertilisant, modifiait de façon sensible la nature du processus fermentaire. Mais si on suppose que l'acide acétique disparu a donné de l'éthanol par réduction et si on le déduit du poids total d'alcool produit, ce qui a été fait dans le tableau 30, on constate que les nouveaux rendements à partir du sucre fermenté présentent une remarquable constance. La meilleure utilisation du sucre ne pourrait être qu'apparente et due à la participation de l'acide acétique à la formation de l'alcool.

Si cette hypothèse est valable et si on admet que tous les acides gras volatils disparaissent

suivant le même processus, on doit pouvoir caractériser après fermentation, dans un milieu préalablement additionné des acides propionique ou butyrique, les alcools propylique et butylique. C'est en effet ce qu'a montré l'expérience directe en traitant par l'acide sulfurique concentré le distillat obtenu après distillation fractionnée, selon la réaction de Savalle.

Aucun argument ne s'oppose d'ailleurs à l'hypothèse de la réduction des acides volatils pendant la fermentation. En formule brute la réduction de CH_3COOH est nettement exothermique et dégage 21,2 grandes calories par molécule-gramme. On peut se demander si la réaction passe par le stade éthanal suivant les réactions suivantes:

(1) $CH_3COOH + H_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O$
(2) $CH_3CHO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH$

La réduction de l'éthanal en alcool (2) est un fait connu depuis 1913 (13). Cette réaction dégage 18,6 calories ; c'est donc une réaction aisée. Ainsi la levure permet de réduire en supplément du processus habituel plusieurs grammes d'éthanal introduits pendant la fermentation. La réduction de l'acide acétique en éthanal (1) apparaît au point de vue thermodynamique comme beaucoup moins facile: il faut enlever un O à la molécule. Quoique l'énergie dégagée soit faible, 2,6 calories, la réaction n'est a priori nullement impossible.

Après nous, certains œnologues ont adopté cette hypothèse (14).

B. Variations des acides volatils pendant la fermentation alcoolique

a) *Influence de la nature des levures.*

Nous avons étudié les propriétés d'une vingtaine de levures pures vis-à-vis de la formation des acides volatils. Un litre de moût de raisin (sucres réducteurs : 190 gr. par litre ; pH 3,32) est stérilisé dans un ballon d'un litre et demi, muni d'un bouchon de caoutchouc à deux trous, dont l'un supporte un barboteur; dans l'autre est engagé un tube de verre dont l'extrémité plonge jusqu'au sein du liquide et qui possède un robinet extérieur. Une série de ballons ainsi équipés est ensemencée avec des cultures pures de levures isolées de vins de diverses origines. On a soin de chasser l'air de la partie supérieure du ballon par un courant de gaz carbonique envoyé par le tube à robinet. Le ballon est placé dans une étuve à 25° C. Dès que la fermentation est déclarée et durant tout son cours, on prélève de temps en temps par le tube à robinet un certain volume de liquide qui sert aux dosages des sucres et de l'acidité volatile. On chasse chaque fois l'air introduit par un courant de gaz carbonique ; la fermentation se poursuit ainsi entièrement en atmosphère de CO_2, le barboteur s'opposant à la rentrée d'air.

En portant en abcisse les poids de sucres fermentés et en ordonnée l'acidité volatile apparue, on peut tracer pour chaque levure une courbe caractéristique de la formation des acides volatils. La fig. 11 reproduit pour

TABLEAU 30

Fermentation en présence d'acide acétique (expérience de ventre)

Température : 25° C. Durée de fermentation : de 4 à 5 jours
Tous les chiffres sont des milliéquivalents par litre

	Acide acétique ajouté							
	0	16,7	33,3	50,0	66,7	83,3	125	166
Sucre fermenté	1810	1788	1782	1740	1685	1640	1611	1592
Alcool total formé	1652	1634	1634	1609	1565	1539	1539	1521
Alcool correspondant à l'acide acétique disparu		9,2	14,7	26,1	36,4	51,8	55,5	74,2
Alcool provenant du sucre fermenté	1652	1625	1619	1583	1529	1487	1483	1447
Sucre réellement utilisé pour former 100 méq. d'alcool	109,5	110,0	110,0	109,9	110,2	110,2	108,6	110,0

les levures les plus typiques les courbes tracées à partir des chiffres du tableau 31.

La proportion d'acide acétique n'est pas une

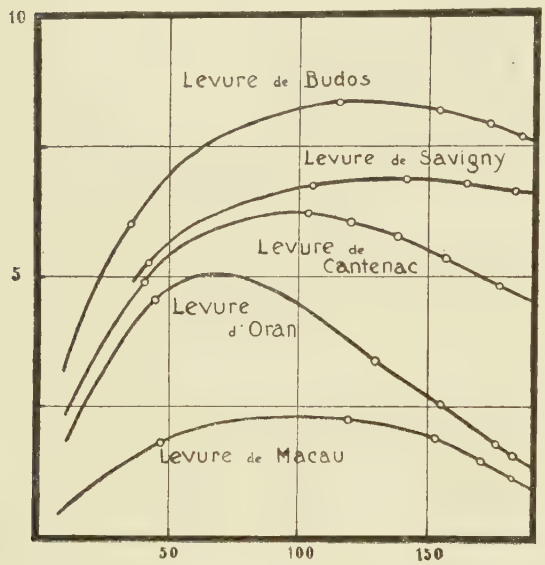

Fig. 11

Formation d'acide acétique en fonction du sucre fermenté avec différentes levures de vin (expérience du tableau 31).

En abcisse sont portées les teneurs en acide acétique en milliéquivalents par litre ; en ordonnées les poids de sucre fermenté en gr. par litre ; température de fermentation, 25°. L'acide acétique est formé en presque totalité par la fermentation des premiers 50 gr. de sucre ; il y a ensuite diminution ; chaque levure donne une courbe caractéristique de formation.

fonction linéaire du sucre fermenté. La formation est très rapide au début, elle se ralentit insensiblement pendant une certaine période, se stabilise et elle décroît ensuite et parfois fortement.

La fermentation des premiers 50 gr. de sucres donne des proportions importantes d'acide acétique ; en milliéquivalents, la moyenne des formations dans le premier stade atteint 2 % du sucre fermenté. Si tous les sucres d'un moût de raisin fermentaient avec une production d'acides volatils équivalente à celle des premiers 50 gr., on arriverait en fin de fermentation à des acidités volatiles dépassant 1 gr. par litre dans la notation en acide sulfurique ; c'est ce qui se passe d'ailleurs en milieu alcalin.

Des résultats identiques ont été obtenus par la suite de nombreuses fois dans les conditions pratiques de vinification, en opérant avec des volumes importants de vendange. Par exemple des raisins Verdot-Colon égrappés fermentent spontanément dans une petite cuve de 15 hl. On suit par l'analyse les sucres et l'acidité volatile ; la fermentation s'est poursuivie entre 20 et 25° C.

	Sucres	Acidité volatile
Moût	166 gr.	—
Après 4 heures	134	8,3 méq.
Après 48 heures	86,0	4,3
Après 3 jours	56,5	3,2
Après 8 jours	6,5	2,0
Après 12 jours	2,1	1,8

Nous avons encore suivi l'évolution de l'acide acétique dans des jus de raisin additionnés de quantités connues de cet acide (6,2 et 12,4 méq. par litre), mis en fermentation avec les différentes levures. Pour simplifier, nous ne

TABLEAU 31

FORMATION D'ACIDE ACÉTIQUE EN FONCTION DU SUCRE FERMENTÉ

Jus de raisin : 190 gr. de sucres par litre ; pH 3,32. Température de fermentation: 25° C.

	Levure de Cantenac		Levure d'Oran		Levure de Macau		Levure de Savigny		Levure de Budos	
	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique
	gr.	méq.	gr.	méq.	gr.	méq.	gr.	méq.	gr.	méq.
2 jours	41	4,8	46	4,5	46	1.6	43	5,1	34	6,0
5 jours	105	6,1	128	3,3	121	2,0	112	6,6	120	8,1
7 jours	123	5,8	158	2,0	152	1,3	144	6,8	157	8,3
10 jours	139	5,6	175	1,8	168	1,2	168	6,6	175	8,0
13 jours	159	4,7	182	1,4	180	1,1	182	6,1	185	7,4
19 jours	177	4,5	—	—	187	1,0	187	5,9	188	7,3

donnons les résultats que pour les levures d'Oran et de Budos qui présentent les propriétés extrêmes (tableau 32 et figure 12).

Ces essais ont montré des faits extrêmement curieux. Reisch avait observé déjà en 1905 que l'addition d'acide acétique au moût gêne la production de cet acide ; dans l'expérience que représente la fig. 12, la formation est gênée à tel point qu'elle est empêchée complètement. Il a suffi avec la levure d'Oran de l'addition de 6 milliéquivalents pour que la courbe de l'évolution de cet acide soit, non plus ascendante, mais descendante, et la fermentation achevée, il n'y a guère de différence entre les acidités volatiles du témoin et du moût qui a reçu de l'acide acétique.

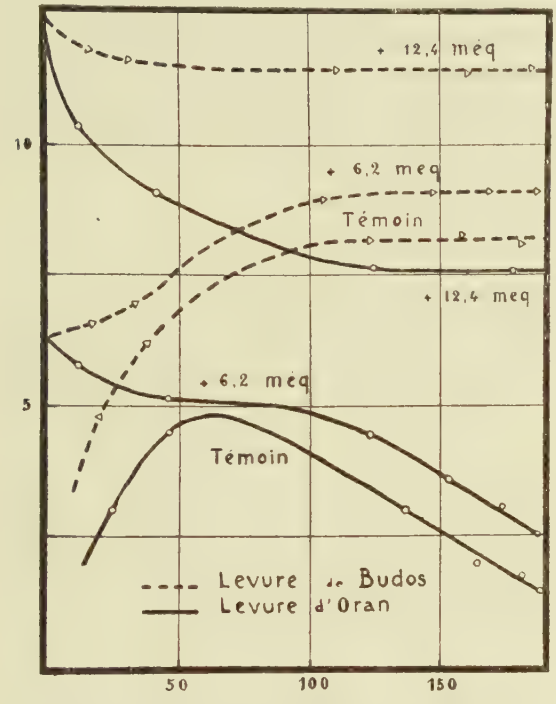

Fig. 12

Diminution de l'acide acétique ajouté au moût avant la fermentation (expérience du tableau 32).

Les teneurs en acide acétique en milliéquivalents par litre sont portées en abcisse ; les poids de sucre fermenté en gr. par litre sont représentés en ordonnées. Deux levures de vin sont étudiées Lorsque le moût contient déjà de l'acide acétique, il n'y a pas de formation, mais une diminution en rapport avec les propriétés réductrices des levures.

C'est au début de la fermentation, dans la période de formation de l'acide acétique donc, que la diminution est la plus forte, c'est-à-dire lorsque les levures sont jeunes, qu'elles se reproduisent rapidement et que la vitesse de fermentation est la plus grande.

Quel que soit le milieu, jus de raisin ou eau de levure, quel que soit le pH, tant qu'on se trouve dans la zone acide, on relève toujours cette opposition que semble exercer à sa formation l'anion acétique présent dans la solution. Toutefois, elle est bien plus nette quand l'acidité est plus forte ; elle diminue quand le pH augmente pour disparaître lorsqu'on passe en milieu alcalin.

La présence des anions formique, propionique ou butyrique gêne de la même façon, bien que plus faiblement pour les homologues supérieurs, et surtout au départ de la fermentation, la formation de l'anion acétique ; c'est ce que montre le tableau 33.

La rapidité de formation dans la période initiale, ainsi que la chute de l'acide acétique formé ou ajouté, prennent d'une levure à l'autre des allures différentes et l'aspect des courbes obtenues est très varié. On peut dis-

TABLEAU 32

Diminution de l'acide acétique ajouté au mout avant la fermentation

Jus de raisin : 190 gr de sucres par litre ; pH 3,32. Température : 25° C.

	Levure d'Oran						Levure de Budos					
	+ 0 méq		+ 6,2 méq		+ 12,4 méq		+ 0 méq		+ 6,2 méq		+ 12,4 méq	
	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique
	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq
36 heures	22	3,1	11	5,6	14	10,3	20	4,7	15	6,4	17	11,5
2 jours	46	4,5	44	5,0	42	8,9	34	6,0	34	6,9	31	11,3
5 jours	128	3,3	120	4,4	124	7,7	120	8,1	108	8,8	110	11,2
7 jours	158	2,0	152	3,3	158	7,8	157	8,3	148	8,9	148	11,3
10 jours	175	1,8	170	3,0	172	7,5	175	8,0	165	9,0	163	11,0
13 jours	182	1,4	180	2,5	180	7,4	185	7,4	182	8,9	181	11,2

tinguer des levures qui, toutes choses égales, forment très peu d'acides volatils, comme la levure de Macau par exemple, et d'autres, qui au contraire en forment relativement beaucoup comme la levure de Budos ; des levures qui détruisent faiblement l'acidité volatile, comme les levures de Budos et de Savigny, et d'autres provoquant d'importantes et très rapides diminutions, comme la levure d'Oranie.

Ce sont les mêmes levures qui diminuent fortement l'acide acétique formé et l'acide acétique ajouté. Il y a donc là un caractère propre à la levure et qui se montre en rapport dans les expériences suivantes avec ses propriétés réductrices, mesurées dans des fermentations en présence des colorants d'oxydo-réduction.

TABLEAU 33

ACTION DES ACIDES FORMIQUE, PROPIONIQUE ET BUTYRIQUE SUR LA FORMATION DE L'ACIDE ACÉTIQUE

Sucres du moût : 136 gr. par litre ; pH 3,2 ; température de fermentation : 25°

	Témoin		+ 21,8 méq d'ac. acétique		+ 24,4 méq d'ac. formique		+ 23,4 méq d'ac. propion.		+ 22,0 méq d'ac. butyriq.	
	Sucre fermenté	Acides volatils	Sucre fermenté	Acides volatils	Sucre fermenté	Acides volatils	Sucre fermenté	Acides volatils	Sucre fermenté	Acides volatils
	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq
3 jours	25	4,1	23	19,1	—	—	14	23,2	—	—
5 jours	70	5,2	54	19,3	24	24,4	45	25,0	30	22,0
8 jours	125	5,7	99	19,1	53	25,2	82	25,6	63	24,0
16 jours	134	5,1	132	19,4	110	24,8	125	27,2	113	25,5

b) *Relation avec le pouvoir réducteur de la levure.*

Il est bien connu que le potentiel d'oxydo-réduction d'une solution de glucides en fermentation diminue rapidement au début de ce phénomène et se stabilise par la suite à une valeur très basse (potentiel limite), correspondant à une pression d'hydrogène que divers expérimentateurs ont fixée entre 10^{-9} et $10^{-4,2}$. Des mesures électrométriques, faites sur des jus de raisin en fermentation, attribuent au potentiel limite une valeur représentée par 8,6 et 10 en unités rH (15). Mais il est tout à fait essentiel que le rH descende au-dessous de ces dernières valeurs pour que soit réalisée la réduction de l'éthanal en alcool. Il est certain d'ailleurs que le potentiel mesuré dans un liquide entrant en fermentation ne donne qu'une indication grossièrement exagérée du potentiel intracellulaire. Effectivement, comme le montrent les observations de GUILLERMOND et GAUTHERET (16) sur le comportement des colorants vitaux dans la cellule de levure, le rH intracellulaire est, tout au moins au début du développement, de beaucoup inférieur à celui du substrat : le bleu de Nil pénètre dans le cytoplasme ou la vacuole et s'y retrouve à l'état de leucodérivé, alors que le potassium indigo trisulfonate, colorant pourtant plus aisément réductible que le bleu de Nil, colore fortement la suspension. Par contre, le potentiel limite du liquide serait assez voisin du potentiel limite de la cellule de levure.

Nous avons ensemencé avec les levures étudiées de petits flacons de jus de raisin peu coloré et de moût artificiel (eau de levure saccharosée, plus 10 % de jus de raisin), en présence des colorants d'oxydo-réduction usuels : Vert Janus, violet de crésyle, bleu de Nil et potassium indigo di-, tri- et tétra-sulfonate. Le pH du milieu était voisin de 3,3. Les flacons étaient obturés par un tampon d'ouate et placés dans un grand récipient en atmosphère de CO_2 fréquemment renouvelée. Le tout était porté à l'étuve à 25° C. De temps en temps, les colorations des flacons étaient comparées entre elles et avec les flacons témoins préparés chaque fois, contenant des proportions déterminées de colorant. On notait la fraction de colorant réduit.

Les divers colorants fournissent, pour représenter les diverses propriétés réductrices des levures, des renseignements assez divergents en valeur absolue. Ceci explique les écarts de plusieurs unités rH qui existent entre les données des divers auteurs. Ainsi, dans nos essais, les valeurs assignées au potentiel limite à la fin

de la fermentation avec une même levure, sont les suivantes en fonction du colorant :

Bleu de Nil	Eh	+ 0,070	rH 9,5
Vert Janus		+ 0,010	7,0
Violet de crésyle ..		— 0,025	6,5
Rouge neutre		— 0,060	4,2

Nous trouvons des résultats tout à fait comparables comme ordre de grandeur du potentiel limite et classement des colorants, à ceux récemment obtenus par Fromageot et Bost à pH 6,4.

Le potentiel limite semble faiblement influencé, une unité rH environ, par la race des levures de vins essayées. Mais il en est tout autrement lorsqu'on compare les pouvoirs réducteurs dans les premiers jours de la fermentation. La vitesse de réduction du milieu affecte d'une levure à l'autre des valeurs fort diverses. Dans le tableau 34, le classement obtenu, après trois jours de fermentation, en se basant sur la décoloration du potassium indigo disulfonate, et alors que les quantités de sucre fermenté étaient très voisines d'une levure à l'autre, est comparé aux quantités d'acide acétique apparues ou disparues dans la fermentation complète des jus de raisin additionnés ou non de cet acide.

L'identité absolue qui existe entre ces classements est tout à fait frappante. Il apparaît très clairement que ce sont les levures les plus réductrices vis-à-vis des colorants, qui diminuent le plus fortement et le plus rapidement l'acide acétique formé ou ajouté expérimentalement. Il semble donc établi que l'acide acétique est réductible par la levure, qu'il est capable de se comporter au cours de la fermentation comme un accepteur d'hydrogène.

D'autre part en faisant varier, par addition de substances oxydantes ou réductrices, le potentiel de travail de la levure, on constate une modification parallèle de la production des acides volatils.

TABLEAU 34

Variations de l'acide acétique en fin de fermentation et propriétés réductrices des levures

	Sans addition d'acide acétique	+ 6,2 méq d'acide acétique	+ 12,4 méq d'acide acétique	rH après 3 jours de fermentation
Levure d'Oran	+ 1,4	— 3,7	— 5,0	9,4
Levure de Macau	+ 1,0	— 2,5	— 3,6	10,0
Levure de Cantenac ..	+ 4,5	— 0,5	— 2,4	11,0
Levure de Savigny .	+ 5,9	+ 0,2	— 1,4	12,0
Levure de Budos	+ 7,3	+ 2,7	— 1,2	16,0

c) *Modification du pouvoir réducteur du milieu par additions de Cu* II *et de cystéine.*

Un moût de raisin fermente en trois lots avec la levure de Cantenac dans les mêmes conditions que précédemment : l'un sert de témoin, le second reçoit 500 mgr. de chlorhydrate de cystéine par litre et le troisième 20 mgr. de cuivre II sous forme de sulfate

Le tableau 35 et la figure 13 présentent les résultats de cet essai. Le rH a été mesuré par la méthode colorimétrique sur une série parallèle de flacons.

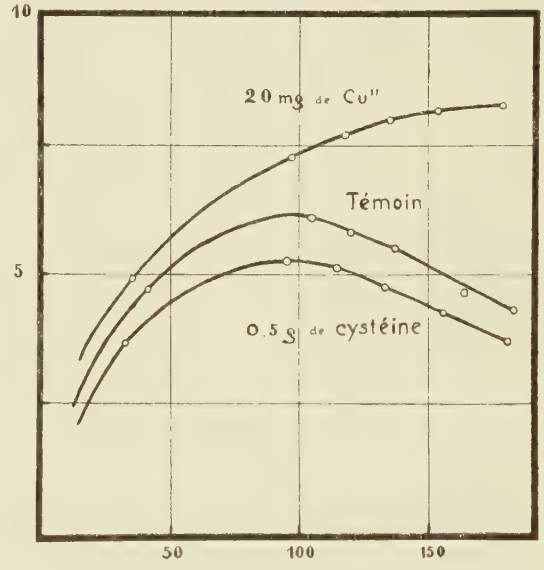

Fig. 13

Modification du potentiel d'oxydoréduction du milieu et formation d'acide acétique (expérience du tableau 35).

Les teneurs en acide acétique en milliéquivalents par litre sont représentées en abcisse, et les poids de sucre fermenté en gr. en ordonnées. L'acide acétique est plus abondant et il n'y a pas diminution vers la fin de la fermentation, quand le potentiel d'oxydoréduction est plus élevé (en présence de Cu). La cystéine, qui abaisse le potentiel d'oxydoréduction, abaisse aussi la teneur en acide acétique.

L'addition de cystéine a beaucoup abaissé durant le cours de la fermentation le potentiel d'oxydo-réduction du moût. A pH 3,2, en présence de cystéine, les levures de vin arrivent à décolorer un peu la phénosafranine, alors que ce colorant n'est jamais réduit dans des fermentations normales. On note en même temps une teneur en acide acétique un peu plus faible que dans le témoin. Mais l'expérience n'est pas toujours aussi nette que celle qui est envisagée ici, peut-être parce que l'addition de cystéine ne constitue pas un système d'oxydo-réduction réversible et n'abaisse pas nécessairement le rH intracellulaire. D'ailleurs l'action de la cystéine est assez complexe ; à elle seule, elle n'est pas capable de décolorer la phénosafranine ; elle pourrait agir dans cet essai en bloquant le cuivre.

d) *Influence du pH et de la nature du milieu sur la formation des acides volatils.*

On sait qu'en milieu alcalin (phosphate disodique ou carbonate de sodium) la formation de l'acide acétique au cours de la fermentation est très importante : 5 à 10 % du sucre fermenté conduisent à de l'acide acétique. Au voisinage de la neutralité (carbonate de calcium), la production de cet acide est encore abondante.

D'autre part, plusieurs auteurs ont observé qu'aux fortes acidités, quand la levure souffre de l'acidité, la proportion d'acide acétique formé est encore élevée.

La formation de l'acide acétique par la levure a été étudiée en fonction de la concentration en ions H^+ de la solution sucrée. Un moût de raisin dont le pH a été ajusté à des valeurs

TABLEAU 35

INFLUENCE DES ADDITIONS DE Cu II ET DE CYSTÉINE SUR LE POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION ET SUR LA FORMATION D'ACIDE ACÉTIQUE

Jus de raisin : 190 gr. de sucre par litre ; pH 3,32. Fermentation à 25° C

	Témoin			+ 500 mg. de chlorhydrate de cystéine			+ 20 mg de Cu II		
	Sucre fermenté	acide acétique	rH	Sucre fermenté	acide acétique	rH	Sucre fermenté	acide acétique	rH
	gr.	méq		gr.	méq		gr.	méq	
2 jours	41	4,8	12,0	34	3,6	7,2	36	4,9	18,0
5 jours	105	6,1	6,0	95	5,4	3,2	97	7,3	13,8
7 jours	123	5,8	—	112	5,2	—	114	7,7	—
10 jours	139	5,6	—	130	4,8	—	133	7,8	—
13 jours	159	4,7	—	155	4,2	—	155	8,2	—
19 jours	177	4,5	4,2	175	3,8	2,6	171	8,4	7,2

L'addition d'ion cuivrique a par contre considérablement retardé la réduction et, après la disparition du sucre, le potentiel est plus élevé, et de beaucoup, que dans le ballon témoin. Parallèlement le vin obtenu est beaucoup plus riche en acide acétique. La courbe de formation de l'acide acétique en présence de Cu II est toujours ascendante ; elle ne présente pas l'infléchissement des deux autres courbes.

On constate donc en définitive, soit qu'on compare simplement les pouvoirs réducteurs des levures, soit qu'on agisse artificiellement sur la tension d'hydrogène du milieu, surtout pour la diminuer, que la teneur en acide acétique est d'autant plus faible en fin de fermentation et que cet acide subit, après une addition, une diminution d'autant plus forte, que le rH de travail de la levure est plus bas. Tout se passe bien comme s'il y avait réduction de l'acide acétique.

diverses par des additions convenables d'acide sulfurique ou de soude, est ensemencé avec les levures de Macau et de Budos ; pH 6,5 a été atteint en présence de craie. Par ailleurs la levure de Macau fermente le saccharose d'un milieu à l'eau de levure, à une gamme étendue de pH, fixés par des tampons phosphates (fig. 14). Les tableaux 36, 37 et 38 rassemblent les résultats obtenus.

La quantité d'acide acétique formé est fonction du pH et naturellement de la race de la levure, mais aussi de la nature du milieu fermentescible : dans le bouillon de levure la production d'acide acétique a été nettement plus abondante que dans le moût de raisin.

Nous avons tracé dans la fig. 15, à l'aide des chiffres des tableaux précédents, les courbes représentant l'influence du pH sur la teneur en acide acétique à la fin de la fermentation.

TABLEAU 36

FORMATION D'ACIDE ACÉTIQUE EN FONCTION DU pH — LEVURE DE MACAU

Jus de raisin ; température de fermentation : 25° C

	pH 2,61		pH 3,12		pH 3,72		pH 4,11		pH 6,44	
	Sucre ferm.	Acide acét.	Sucre ferm.	Acide acét.	Sucre ferm.	Acide acét.	Sucre ferm.	Acide acét.	Sucre ferm.	Acide acét.
	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq
2 jours	28	1,2	35	0,9	30	0,9	20	1,0	26	4,1
4 jours	59	3,9	98	2,0	96	1,6	85	1,9	81	7,3
6 jours	98	4,6	138	2,1	139	2,3	130	3,2	137	9,1
9 jours	130	5,0	159	2,0	158	2,3	150	3,4	162	10,0

TABLEAU 37

FORMATION D'ACIDE ACÉTIQUE EN FONCTION DU pH — LEVURE DE BUDOS

Jus de raisin ; température de fermentation : 25° C

	pH 2,62		pH 3,12		pH 4,25		pH 6,32	
	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique
	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq
2 jours	21	4,0	23	3,2	19	2,6	—	—
3 jours	—	—	—	—	—	—	25	12,7
4 jours	50	10,1	94	5,5	93	4,2	—	—
5 jours	—	—	—	—	—	—	52	18,1
6 jours	94	12,4	149	5,3	150	4,3	—	—
7 jours	—	—	—	—	—	—	94	20,4
9 jours	116	13,2	175	4,9	175	4,1	142	20,9
16 jours	155	14,3	181	4,8	181	4,2	179	22,3

TABLEAU 38

FORMATION D'ACIDE ACÉTIQUE EN FONCTION DU pH

Milieu à l'eau de levure et saccharose ; levure de Macau

	pH 2,64		pH 3,38		pH 4,52		pH 5,06		pH 5,93		pH 6,43		pH 6,95		pH 7,48	
	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique
	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq	gr.	méq
2 jours		—	36	4,4	35	4,3	36	3,2	34	5,6	37	5,7	24	5,9	—	
4 jours	37	5,8	68	6,9	66	6,4	56	4,6	56	6,5	60	8,9	52	11,0	30	8,1
7 jours	64	8,3	94	8,0	90	7,2	77	5,4	84	7,6	84	10,7	82	13,2	64	16,0
11 jours	90	10,0	117	9,1	106	7,7	96	6,1	117	9,1	113	12,5	103	15,6	89	22,8
16 jours	130	11,2	148	8,6	148	7,2	151	6,5	139	10.6	139	13,5	134	17,9	121	27,5

Il existe, comme on le voit, une zone très nette d'acidités pour laquelle la dose d'acide acétique formé est minimum ; elle se place pour le jus de raisin approximativement entre pH 3,5 et 4,5. Au-dessous de pH 3,0 la levure donne beaucoup d'acide acétique. De faibles variations de pH influent grandement sur cette production ; à pH 2,6 l'acide acétique est deux fois plus abondant qu'à pH 3,0. A partir de pH 4 ou 5, les courbes remontent brusquement. A pH 7,5 on obtient 2 gr. par litre d'acide acétique.

Quelle que soit l'acidité réelle, la levure d'Oran a toujours donné naissance à moins d'acide acétique que la levure de Budos ; la formation de cet acide est donc une propriété constante de la levure.

Si on dessine les courbes relatives à la formation de l'acide acétique à divers pH en fonction du sucre fermenté, comme dans la figure 14, on observe que plus on se rapproche des pH élevés et plus la courbe de formation s'identifie à une droite : à pH 7,5 l'acide acétique est une fonction linéaire du sucre fermenté ; il y a proportionnalité à tout moment de la fermentation entre la teneur en acide acétique formé et le sucre disparu. Lorsqu'on fait fermenter à pH 8,0 un milieu contenant déjà de l'acide acétique, il n'y a pas de réduction et on obtient sur le graphique des droites parallèles.

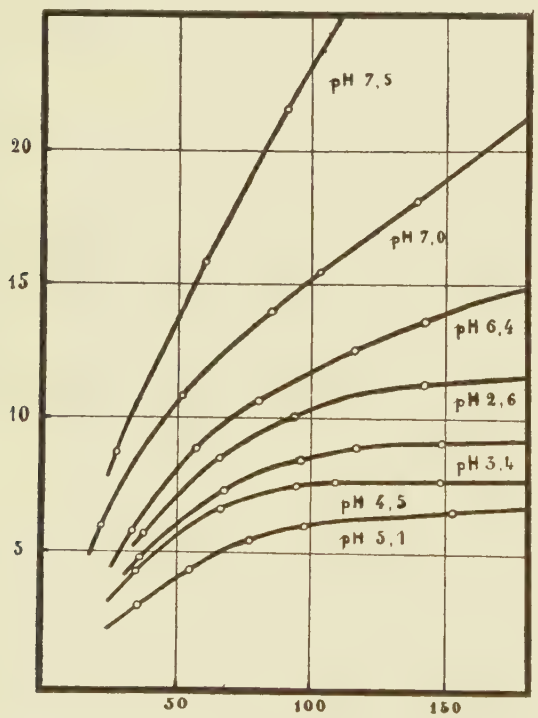

Fig. 14

Formation de l'acide acétique à divers pH (expérience du tableau 38).

En abcisse sont portées les teneurs en acide acétique formé, exprimées en milliéquivalents ; en ordonnées, les poids de sucre fermenté sont exprimés en gr. par litre. Le milieu (eau de levure et saccharose) est ajusté à divers pH par des tampons phosphatés ; la fermentation est provoquée avec la levure de Macau.

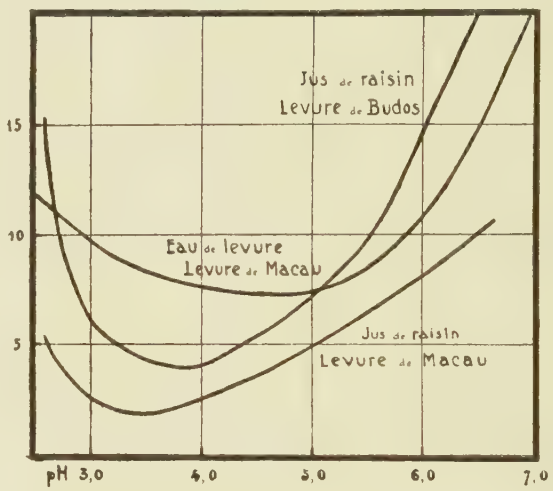

Fig. 15

Influence du pH sur l'acide acétique formé (courbes tirées des tableaux 36, 37 et 38).

En abcisse sont portées les teneurs en acide acétique en milliéquivalents par litre ; en ordonnées, les diverses valeurs de pH. Deux milieux (eau de levure et jus de raisin), deux levures sont étudiés. La formation d'acide acétique est forte au-dessous de pH 3,0 et au-dessus de pH 6,0. C'est entre pH 3,0 et 4,0 par conséquent dans la zone des acidités des jus de raisins mûrs, que la formation d'acide acétique est minimum.

C. Mécanisme de la formation de l'acide acétique

Diverses interprétations ont été avancées pour expliquer l'existence de l'acide acétique comme produit secondaire de la fermentation alcoolique. Une théorie aujourd'hui abandonnée, formulée par E. Duclaux (17), voyait dans les acides gras volatils des produits d'excrétion du travail protoplasmique. Reisch, Buchner, Meisemheimer (1905) considéraient aussi l'acide acétique comme un produit de digestion de la levure, sitôt détruit que formé.

Les théories modernes voient dans l'acide acétique une substance normale de la dégradation de la molécule du glucide ; il provient de la dismutation de l'éthanal. Une diastase, l'aldéhydomutase, agit sur deux molécules d'éthanal pour en transformer une en éthanol par hydrogénation et l'autre en acide acétique

par déshydrogénation suivant la formule de la réaction de Cannizzaro :

$2\ CH_3COH + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH + CH_3COOH$

C'est l'hypothèse la plus généralement admise.

Cependant récemment Sonderhoff (1934), Joslyn et Dunn (1938) n'ont pas accepté cette manière de voir. L'acidité volatile apparaissant au moment où le rH de la culture est le plus élevé, ces derniers auteurs pensent que la formation de l'acidité volatile est le fait d'une oxydation diastasique de l'alcool par la levure. Cependant il est impossible d'expliquer avec cette théorie le comportement des moûts contenant déjà de l'acide acétique.

La dismutation de l'éthanal a été mise en évidence en milieu alcalin (phosphate disodique ou carbonate de sodium). Il est possible de montrer que cette réaction est valable tout aussi bien à pH 4,0 ou 6,5.

Du jus de raisin dilué (135 gr. de sucres réducteurs par litre) alcoolisé à 4°, est mis en fermentation à deux acidités : à pH 4,0, pH assez voisin donc de celui des jus naturels, et en présence d'un large excès de carbonate de calcium. Il y a deux ballons pour chaque série. L'un d'eux reçoit 1 gr. % de dimédon. Ce corps (diméthylcyclohexanedione) est un réactif des aldéhydes avec lesquelles il donne des corps peu solubles dans l'eau, bien cristallisés et dont le point de fusion est bien défini. La réaction marche bien surtout en milieu neutre tamponné, mais à pH 4,0, si la réaction est plus lente et moins complète, elle est malgré tout encore possible. Ce corps fut employé par Neuberg et Reinfurth (1920) pour capter l'éthanal formé au cours de la fermentation.

Les résultats obtenus font l'objet du tableau 39. A pH 4,0 un essai du dimédon a été encore fait en présence de 10,9 millimolécules d'acide acétique.

Il est à noter que le dimédon ralentit un peu la fermentation à pH 6,5 et beaucoup à pH 4,0.

En présence de dimédon, qui capte une grande partie de l'éthanal, l'acidité volatile est beaucoup plus faible ; les premiers grammes de sucre fermentent presque sans produire d'acide acétique et la réduction de cet acide, dans le cas où il est déjà présent dans la solution de glucides, apparaît avec une grande netteté.

TABLEAU 39

Fermentation du jus de raisin à 4° d'alcool en présence de dimédon (pH 4,0)

+ 0 CH_3COOH						+ 10,9 CH_3COOH					
Témoin			+ Dimédon			Témoin			+ Dimédon		
Durée	Sucre fermenté	Acide acétique	Durée	Sucre fermenté	Acide acétique	Durée	Sucre fermenté	Acide acétique	Durée	Sucre fermenté	Acide acétique
jours	gr.	méq	jours	gr.	méq	jours	gr.	méq	jours	gr.	méq
3	56	3,6	5	36	0,9	3	34	9,7	6	33	5,2
4	96	4,1	7	68	1,2	5	96	9,3	8	92	4,2
5	125	4,3	12	133	2,2	6	118	9,3	12	120	4,0

pH 6,5

	Témoin		+ Dimédon	
	Sucre fermenté	Acide acétique	Sucre fermenté	Acide acétique
	gr.	méq	gr.	méq
3 jours ...	48	9,3	26	1,0
5 jours ...	105	17,3	89	2,9
6 jours ...	125	20,3	105	4,3

Le mécanisme de la formation de l'acide acétique pendant la fermentation alcoolique du moût de raisin, en l'absence complète d'air, peut être résumé ainsi :

1° Lorsqu'on envisage la fermentation des premiers 50 gr. du sucre d'un jus de raisin (pH 3,0 à 3,5), une fraction de l'éthanal, que l'on peut évaluer très grossièrement à 2 %, subit une dismutation en éthanal et acide acétique : sur 250 millimolécules de sucres fermentés, on note 5 millimolécules d'acide acétique apparu. Cette proportion varie grandement avec la race des levures et surtout suivant la réaction acide du milieu.

2° L'aldéhydomutase, diastase de la dismutation de l'éthanal, est gênée à un pH bas ; c'est à partir de pH 6,5 que la dismutation devient importante. Les choses se passent comme si la diastase était paralysée par l'anion acétique et aussi par les anions des autres monoacides simples volatils et d'autant mieux que le pH est plus bas. Il se peut de plus que les cellules âgées renferment moins d'aldéhydomutase que les cellules jeunes. De telle sorte qu'à pH 3,0 la formation de l'acide acétique dans une fermentation se ralentit rapidement; il n'y a plus de formation sensible lorsque la moitié du sucre a disparu. Quand le pH est plus élevé, l'action inhibitrice de l'acide acétique est plus faible, elle est nulle en milieu alcalin.

3° Il y a toujours parallélisme entre la production d'acide acétique et de glycérol. En milieu alcalin où 30 à 40 % du sucre subissent une fermentation glycérique, il apparaît 1 molécule d'acide acétique pour 2 molécules de glycérol. A pH 3,0 c'est au début de la fermentation qu'apparaissent le glycérol et l'acide acétique.

4° L'acide acétique se comporte durant la fermentation en anaérobiose comme un accepteur d'hydrogène ; il en est de même, à des degrés divers, des autres acides volatils. Plusieurs faits concordants le laissent supposer : le calcul approximatif du bilan de la fermentation en présence de cet anion, la réaction positive de Savalle après la fermentation en présence des acides volatils supérieurs, la relation qui existe entre le pouvoir réducteur de la levure et la diminution que subit l'acide acétique formé par voie physiologique ou ajouté au moût.

On rend expérimentalement très apparente l'intensité de la réduction de l'acide acétique en bloquant sa formation soit par addition d'acide acétique au moût, soit par addition de dimédon. Dans ces conditions expérimentales, il apparaît que la réduction de l'acide acétique est maximum pendant les premières heures de la fermentation. A ce moment on peut estimer que la moitié de l'acide acétique formé est réduite en éthanol.

5° La réduction limite donc continuellement, et surtout au début, l'augmentation de l'acidité volatile. La dismutation de l'éthanal étant toujours ralentie, il arrive un moment où la réduction de l'acide acétique prend le pas sur sa formation, et on peut voir la richesse en acides volatils diminuer. Le phénomène de la réduction expliquerait l'observation selon laquelle la fermentation provoquée par la zymase produit davantage d'acides volatils que la levure vivante.

6° Finalement la teneur en acide acétique d'un vin issu d'une fermentation pure est commandée par deux séries de facteurs : les uns relatifs aux caractères de la levure, sa richesse en aldéhydomutase, son pouvoir réducteur, les autres relatifs aux conditions du milieu : pH, aération et encore concentration en certains sels, tels que les phosphates qui augmentent la formation d'acide acétique ; la température, variante qui n'a pas été étudiée dans ce travail, influe également sur la formation de l'acidité volatile.

Mais après le facteur pH, c'est le facteur rH qui est capital : en anaérobiose, l'acide acétique est hydrogéné ; en présence d'air au contraire l'acide acétique peut être déshydrogéné. Les conditions diminuant la tension d'hydrogène au cours de la fermentation : forte dose de Cu II, très léger renouvellement d'air, augmentent la teneur en acide acétique formé. Mais lorsque l'aération est très vive, en surface ou par barbotage continuel d'air, l'acide acétique diminue, car il est brûlé par le ferment respiratoire avec bien d'autres substances d'ailleurs, et bien mieux avec certaines levures spécialisées, formant un voile en surface.

V. FORMATION DE PETITES QUANTITÉS D'ACIDE CITRIQUE

L'action de la fermentation alcoolique sur l'acide citrique du moût de raisin a fait l'objet d'expériences dont les résultats sont des plus contradictoires selon les auteurs. Pour Blarez, Denigès et Gayon (18), Astruc (19), Heiduschka et Pyriki (20) la teneur n'est pas modifiée par des levures pures. Ventre (21), Tarantola (22), ont au contraire observé des diminutions.

Le tableau 27 a montré par contre une augmentation progressive de cet acide atteignant 77 mgr. par litre. Nous retrouvons de même une formation constante, variable de 65 à 112 mgr. dans l'essai plus complet du tableau 40.

TABLEAU 40

FORMATION D'ACIDE CITRIQUE PENDANT LA FERMENTATION ALCOOLIQUE AVEC 7 LEVURES PURES DIFFÉRENTES

Moût de raisin : 166 gr. de sucres, 259 mgr. d'acide citrique par litre

Origine des levures	Teneurs en acide citrique après ferment.	Augmentation de l'acide citrique
	mgr.	mgr.
I. Cantenac, Gironde	339	80
II. Macau, Gironde ..	335	76
III. Oran, Algérie	338	79
IV. Portets, Gironde .	349	90
V. Macau, Gironde .	371	112
VI. Savigny, Côte d'Or	332	73
VII. Budos, Gironde ..	324	65

où un même moût de raisin est fermenté par 7 levures pures de races différentes. La teneur en acide citrique est accrue de 30 à 40 %.

Nous avons toujours observé ces mêmes faits dans des vinifications industrielles, tant que la fermentation alcoolique est pure et ne s'accompagne pas d'un développement de bactéries.

Des variations de l'acidité réelle d'une unité pH, en plus ou en moins, ne modifient pas l'augmentation de l'acide citrique.

Ces observations sont assez nouvelles, le fait est solidement établi. Il ne s'agit pas d'erreur de dosage provenant par exemple d'une mauvaise précipitation du citrate de baryum dans le moût en présence de sucre, ainsi que le montrent des dosages comparatifs avec un vin sec et le même vin additionné de 200 gr. par litre de glucose ou de saccharose. L'acide pyruvique, éventuellement présent dans certains milieux de fermentation, entraînerait une erreur par excès dans le dosage de l'acide citrique prétendent L. DE SAINT-RAT et HATEY, mais l'acide pyruvique ne paraît pas exister même dans les vins en fermentation. D'ailleurs un dosage après défécation, par la dinitrophénylhydrazine qui élimine les corps à fonction cétonique, donne dans ces vins exactement le même résultat. D'autre part, la réaction de DENIGÈS, appliquée après la précipitation, est assez sensible pour donner également une différence notable de troubles entre le moût et le vin correspondant.

D'ailleurs l'expérience suivante de fermentations successives d'un même milieu, est tout à fait décisive. Un moût de raisin stérilisé fermente dans un ballon ; après l'arrêt de la fermentation l'alcool est chassé par ébullition sous le vide ; le milieu est filtré et additionné de 120 gr. de saccharose et de sels ammoniacaux; puis il est à nouveau ensemencé. On opère de cette façon cinq fermentations successives, dont les dernières sont d'ailleurs très lentes. Voici les teneurs en acide citrique après chaque fermentation :

	Teneurs en acide citrique mgr.	Acide citrique formé mgr.
Moût au départ . .	224	—
1re fermentation . .	306	82
2e » . .	390	84
3e » . .	502	112
4e » . .	600	98
5e » . .	702	102

La formation est sensiblement la même à chaque fermentation. L'acide citrique s'accumule dans le milieu qui passe de 224 à 702 mgr. par litre. La formation est ici très considérable, puisque la dose a triplé ; chaque dosage est ici effectué sur des liquides comparables comme composition.

La fermentation alcoolique serait donc accompagnée de façon constante de traces de fermentation citrique, qui aurait échappé jusqu'à maintenant aux observations. Ce n'est pas une impossibilité chimique ; l'acide citrique est en effet un acide universel, présent en petites quantités dans beaucoup de cellules animales et végétales. Il n'est pas non plus impossible que l'acide citrique soit formé aux dépens des autres acides organiques du moût.

VI. DIMINUTION DE L'ACIDE MALIQUE PAR LA LEVURE ALCOOLIQUE

Le tableau 27 a encore montré une diminution progressive de la teneur en acide malique, qui est passée de 46,5 milliéquivalents à 41,4, soit une perte relative de 11 %.

De telles observations ont été faites depuis longtemps par KULISH en 1890. D'après WORTMANN (1894) dans des fermentations pures cette diminution ne dépasserait pas 18 % de la teneur initiale. W. MESTREZAT en 1907 observa également cette perte d'acide malique dans les moûts du Midi de la France (23); pour deux moûts des raisins Carignan et Aramon, elle s'élève à 42 et 46 % de la dose initiale. Mais MESTREZAT ne connaissait pas la fermen-

tation malolactique et ces résultats ne s'appliquent peut-être pas à une fermentation alcoolique rigoureusement pure. Ventre, dans une étude sur les levures de vinification, observe encore la vulnérabilité de l'acide malique (21).

C'est un phénomène général, quelle que soit la composition du moût de raisin ou la nature de la levure. Le tableau 42 donne les résultats relatifs à des moûts de divers cépages fermentés par la même levure, le tableau 41, ceux se rapportant à la fermentation d'un même moût par 16 levures pures d'origines et de races différentes. Suivant les levures, 10 à 24 % de l'acide malique ont disparu. Nous n'avons pas observé que *S. apiculatus*, d'ailleurs de faible pouvoir fermentaire, consomme davantage d'acide malique que les levures ellipsoïdes.

Pratiquement de telles diminutions ne sont pas négligeables ; la perte moyenne est de 1 gr. par litre et peut atteindre 1,8 gr.

Mais il est très important de noter que la teneur en acide malique de ces vins conservés un an à l'abri de l'air en présence de leurs levures ne se modifie absolument pas ; la diminution due à la levure se limite donc strictement à la période fermentaire. Il en est tout autrement en présence de bactéries.

TABLEAU 41

Diminution de l'acide malique au cours de la fermentation alcoolique avec 16 levures différentes

Moût de raisin : 180 gr. de sucres par litre ; pH 3,30 ; acide malique, 113 milliéquivalents par litre

Origine des levures	Teneur en acide malique après ferment.	Diminution de l'acide malique	Origine des levures	Teneur en acide malique après ferment.	Diminution de l'acide malique
I. Cantenac, Gironde .	97	16	IX. Parsac, Gironde ..	98	15
II. Macau, Gironde	97	16	X. Arbis, Gironde	89	24
III. Oran, Algérie	92	21	XI. Couquèques, Gir. ..	89	24
IV. Portets, Gironde ..	93	20	XII. St. Emilion .. .	86	27
V. Macau, Gironde ...	94	19	XIII. Villeneuve, Gir. .	88	25
VI. Savigny, Côte d'Or	91	22	XIV. Creon, Gironde ..	91	22
VII. Budos, Gironde ..	93	20	XV. Levure industrielle	97	16
VIII. Fronsac, Gironde	87	26	XVI Levure apiculée (+)	109	4

(+) La levure apiculée a fermenté seulement 37 gr de sucres

TABLEAU 42

Diminution de l'acide malique pendant la fermentation alcoolique

Acide malique exprimé en milliéquivalents par litre. Les fermentations furent effectuées à 25°. Durée de fermentations 14 jours.

	Acide malique avant ferment.	Acide malique après ferment.	Perte d'acide malique
Cabernet	32,5	29,0	3,5
Divers cépages .	36,5	32,5	4,0
Petit-Verdot	40,5	36,5	4,0
Sauvignon	45,5	39,0	6,5
Malbec	46,0	40,4	5,6
Merlot	58,0	50,8	7,2
Saint-Macaire .	117	100	17

Le tableau 43 étudie d'influence de l'acidité sur la diminution de l'acide malique par la levure. Un moût de raisin, ajusté à différents pH par additions d'acide sulfurique ou de sou-

TABLEAU 43

Influence du pH sur la diminution de l'acide malique pendant la fermentation alcoolique

Moût de raisin : sucres 166 gr ; acide malique, 113 milliéquivalents par litre

	Milliéquivalents d'acide malique disparus à pH					
	2,6	3,2	3,8	4,2	5,0	7,0
Levure de Fronsac	34	25	20	12	2	0
Levure de Saint Emilion	29	27	20	15	0	0

de (pH 7,5 est obtenu par addition d'un tampon phosphaté), fermente avec deux levures diminuant fortement l'acide malique. La proportion de cet acide qui a disparu, forte en milieu acide, diminue quand le pH augmente et devient nulle à pH 5,0.

On ne sait rien du processus de ce phénomène. Il ne s'agit vraisemblablement pas d'une précipitation : dans les essais du tableau 42 l'acide tartrique et l'alcalinité des cendres n'avaient pas encore diminué au moment des

analyses. Une transformation en acide lactique par la levure, selon le schéma de la fermentation malolactique qu'opèrent certaines bactéries, semble d'un autre côté peu probable ; en tout cas, dans les expériences du tableau 41 où l'acide lactique a été dosé (voir tableau 28), il n'y a eu aucun rapport quantitatif entre l'acide lactique formé toujours en faible quantité et l'acide malique disparu. De plus, la diminution de l'acide malique est un phénomène qui n'a lieu qu'en milieu acide et l'acide lactique apparaît également aux pH élevés.

L'hypothèse la plus vraisemblable serait une véritable fermentation alcoolique de l'acide malique : 2 H sont arrachés à la molécule malique qui donne de l'acide oxalacétique acide cétonique peu stable et rapidement décarboxylé en éthanal ; l'éthanal reçoit les deux H précédemment scindés et est réduit en éthanol.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Pasteur, *Etudes sur le vin*, 2e éd., Savy, Paris, 1873, p. 294.

(2) Kayser, *Ann. Inst. Pasteur*, 1896.
Duclaux, *Traité de Microbiologie*, Masson, Paris, 1900 (3), p. 449.

(3) Genevois, *Ann. Brass. Distil.*, 1934 (32), 310.

(4) Genevois, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1936 (18), 295.

(5) Peynaud, *Ann. Ferm.*, 1939 (5), 321 et 385.

(6) Reisch, *Centr. Backt.*, 1905 (14), 572.

(7) Zimmermann, *Wein und Rebe*, 1937 (18), 352.

(8) Salvarezza, *Ann. R. Staz. Eno. sperim. Asti*, 1935-1937 (11), 287.

(9) Joslyn et Dunn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938 (60), 1137.

(10) Ventre, *Ann. Ferm.*, 1937 (3), 447.

(11) G. Mathieu, *C. R. Acad. Agric.*, 1939 (25), 500.

(12) Peynaud, *Rev. de Vitic.*, 1938 (88), 88.

(13) Peltier, *P. V. Soc. Sci. phys. Bordeaux*, 1913, p. 4.

(14) De Seze, *Rev. de Vitic.*, 1938 (88), 339.
Bertin, *Bull. Œno. Algérie*, 1938 (11), 38.

(15) Garino-Canina, *Ann. R. Staz. Eno. sperim. Asti*, 1935-1937 (11), 23.
Joslyn et Dunn, *loc. cit.*

(16) Guillermond et Gautheret, *C. R. Acad. Sc.*, 1938 (206), 1848.

(17) E. Duclaux, *Traité de Microbiologie* (3), p. 413.

(18) Blarez, Denigès et Gayon, *Ann. Falsif. Fraudes*, 1914 (9).

(19) Astruc, *Ann. Chim. anal.*, 1908, 224.

(20) Heiduschka et Pyriki, *Zeit. Unt. Lebens.*, 1929 (58), 378.

(21) Ventre, *Rev. de Vitic.*, 1934 (80), 181.

(22) Tarantola, *Ann. Tecnica agrar.*, 1937 (1).

(23) Mestrezat, *C. R. Acad. Sc.*, 1907 (144), 260.

CHAPITRE IV

Bilans des acides organiques des vins

Ce chapitre constitue la partie analytique la plus importante de notre travail. Des bilans acidimétriques et physico-chimiques corrects ont été établis pour 145 vins différents appartenant à diverses récoltes et à diverses régions vinicoles françaises. Ces abondants documents renseignent sur la constitution chimique détaillée de nos grands vins. Un phénomène biologique domine cette composition surtout pour les grands vins rouges : c'est la fermentation lactique de l'acide malique par les bactéries anaérobies, qui est tout à fait générale dans les conditions de la pratique et possède un effet très utile sur la qualité des vins, dont elle diminue l'acidité de titration et l'acidité réelle, et après laquelle l'acide lactique est en moyenne aussi abondant que l'acide tartrique. Des bilans exacts de cette fermentation ont été établis. De même l'étude chimique des fermentations lactiques de l'acide tartrique et du glycérol, qui sont au contraire des maladies graves, pouvant aller jusqu'à la dénaturation complète du vin, a été abordée ; il existe dans les vins profondément altérés des acides indosés.

I. BILANS ACIDIMÉTRIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DES VINS

Nous donnons dans les tableaux suivants (44 à 50) un grand nombre de documents pour 145 vins de diverses origines, surtout de la Gironde et de la Côte d'Or, de différentes récoltes. Il s'agit de vins sains parfaitement conservés et développés en bouteilles pour les vins vieux ; les vins jeunes sont analysés après la première année de garde en fûts, c'est-à-dire au moment où on peut considérer comme achevées les grandes transformations biologiques. Ce sont toujours de grands vins, appartenant aux crus les plus réputés et choisis tels qu'ils représentent bien les types des vins appréciés de leur région ; ce ne sont pas des produits de coupages, mais des vins authentiques de la propriété.

Pour chacun d'eux, ont été établis le bilan des acides organiques et le bilan physico-chimique de l'état de ces acides. Ce dernier bilan est reproduit ici seulement pour une vingtaine de vins pour ne pas surcharger la masse déjà considérable des chiffres.

1° Tous les bilans acidimétriques s'équilibrent de manière très satisfaisante. Les écarts les plus importants atteignent au plus 4 à 5 %. Le plus souvent la somme des cations dépasse légèrement celle des anions, mais le contraire est également observé.

Tous les acides du vin ont donc été correctement dosés et sont parfaitement connus. Comme pour les moûts de raisin du chapitre 11, il reste peu de place dans ces bilans pour des quantités sensibles d'autres acides. Les acides indosés éventuels ne semblent pas pouvoir dépasser 2 à 3 milliéquivalents par litre.

2° Les bilans physico-chimiques, forcément moins exacts parce qu'ils ajoutent aux petites erreurs absolues des bilans acidimétriques, l'approximation qui résulte de la simplification des calculs, s'accordent cependant de manière très suffisante. L'acidité libre et l'alcalinité des cendres sont retrouvées avec des écarts extrêmes de 4 à 5 milliéquivalents.

Il est donc possible de connaître dans les vins par l'analyse et le calcul, non seulement

TABLEAU 44

BILANS DES ACIDES ORGANIQUES DES VINS BLANCS DE BORDEAUX

Dosages faits à la fin de 1938 et au début de 1939. — 39 vins analysés

Tous les chiffres de cations et d'anions sont des milliéquivalents

	Année	Alcool	Sucres réducteurs gr.	pH	CATIONS			Somme des cations	ANIONS ORGANIQUES							ANIONS MINÉRAUX		Somme des anions
					Acidité titration	Alcalinité cendres	NH_4		Acide tartrique	Acide malique	Acide citrique	Acide acétique	Acide succinique	Acide lactique	Esters acides	Acide phosphoriq.	Acide sulfureux	
Graves	1914	12°4	15	3,00	105	13,8	1,2	120	19,1	26,6	3,6	26,9	11,8	12,4	6,2	4,2	4,4	115
Barsac	1914	12°6	26	3,04	103	15,4	0,9	119	20,8	29,2	4,1	23,1	14,8	11,2	4,0	3,7	5,2	116
2e cru, Sauternes	1914	13°0	42	3,06	89	13,6	0,6	103	23,4	21,2	2,9	19,4	16,0	11,7	3,8	3,7	5,2	107
1er cru, Bommes	1916	12°7	53	3,16	86	14,6	0,4	101	19,2	20,4	3,9	18,1	15,5	9,6	4,4	5,2	3,0	99,3
Sauternes	1918	13°5	64	3,29	95	19,4	1,1	115	14,9	30,6	5,0	17,5	18,2	15,3	4,8	4,2	1,8	112
1er cru, Bommes	1918	11°6	40	3,16	76	16,4	0,4	92,8	19,5	10,8	3,2	22,5	13,7	14,4	2,8	3,2	7,1	97,2
Sauternes	1918	12°7	51	2,94	91	14,4	0,6	106	19,9	20,8	4,8	20,6	13,4	9,7	6,2	3,3	3,3	102
1er cru, Bommes	1920	13°2	43	3,24	88	26,3	0,5	115	12,6	22,0	3,6	21,5	13,1	18,3	5,1	5,2	9,3	111
2e cru, Preignac	1924	14°5	39	3,01	95	15,2	0,7	111	16,8	37,2	4,2	14,0	14,1	13,5	5,0	3,6	5,0	113
1er cru, Barsac	1927	12°8	73	3,14	117	21,4	1,0	139	19,1	48,0	6,1	20,9	13,6	12,4	4,9	4,1	5,1	134
Sauternes	1929	14°6	82	2,96	99	15,4	0,6	115	20,7	21,8	8,1	19,7	15,0	11,2	4,6	4,2	6,9	112
2e cru, Barsac	1929	12°0	51	2,84	89	12,8	0,8	103	21,1	21,0	4,3	16,9	14,2	9,3	6,0	3,0	5,9	102
Graves	1931	11°5	3	3,10	97	22,6	0,5	120	26,4	34,2	3,9	9,9	14,4	16,0	5,4	3,6	1,2	115
Preignac	1931	14°2	14	3,14	116	26,2	1,0	143	20,5	59,8	6,1	10,0	20,2	16,1	3,9	5,2	4,3	146
Sauternes	1931	14°6	54	3,11	119	18,6	1,2	139	19,9	53,0	7,2	19,4	18,0	7,2	4,5	7,3	4,1	141
Haut-Barsac	1933	14°2	32	3,47	77	32,8	0,7	110	18,0	10,0	4,6	21,2	15,0	24,9	4,1	4,4	5,4	108
Barsac	1933	13°6	40	3,34	77	24,2	0,5	102	19,8	16,6	3,8	19,2	17,2	14,2	4,0	2,5	4,2	101
Barsac	1933	14°6	41	3,41	74	21,6	0,7	96,3	17,7	22,0	4,1	12,5	15,2	9,0	3,0	3,1	6,0	92,6
Sauternes	1933	14°1	22	3,55	63	25,8	0,5	89,3	16,8	6,6	3,7	18,1	21,1	10,4	3,2	3,1	4,6	87,6
Haut-Barsac	1933	13°0	52	3,20	75	24,6	0,9	100	26,5	18,4	5,5	12,5	14,3	7,1	4,1	3,8	6,9	99,1
Haut-Barsac	1933	13°0	46	3,20	80	22,6	0,4	103	27,2	13,2	6,2	16,2	17,9	5,4	5,0	4,3	3,9	99,3
Barsac	1933	13°5	36	3,22	73	24,0	0,7	97,7	22,3	5,8	4,7	20,6	14,3	14,5	4,2	2,3	5,4	94,1
Barsac	1933	13°0	28	3,30	83	20,8	0,6	104	27,5	14,8	4,1	14,4	15,7	11,9	4,6	3,3	3,9	100
Graves	1933	11°6	27	2,98	72	19,0	1,5	92,5	22,9	5,2	1,6	18,1	16,1	20,0	2,6	3,4	4,8	94,7
Blayais	1933	12°1	5	3,14	73	17,8	0,4	91,2	31,5	7,4	3,5	10,0	13,5	14,2	5,1	3,4	5,1	93,7
Blayais	1933	10°5	8	3,10	72	17,6	0,3	89,9	29,7	4,2	3,6	11,9	14,0	14,4	3,2	3,4	3,6	88,0
Sauternes	1934	13°2	100	2,94	83	17,0	0,5	100	24,6	9,4	4,1	19,7	14,2	16,8	4,7	1,0	6,1	101
Sauternes	1934	14°0	48	3,29	76	20,2	0,6	96,8	22,3	9,3	4,7	20,1	14,4	21,6	3,0	2,0	2,4	99,8
Barsac	1935	14°2	23	3,42	92	27,6	0,9	120	19,1	31,6	6,1	20,4	18,4	15,4	3,1	3,6	5,3	123
Haut-Sauternes	1935	13°2	42	3,25	82	26,6	0,3	109	22,3	41,8	4,8	8,1	13,4	9,0	3,8	3,1	5,8	112
Haut-Barsac	1936	12°2	62	3,00	105	22,4	1,5	129	19,4	32,2	7,4	17,2	15,0	15,6	4,2	5,2	9,7	126
Sauternes	1936	13°2	50	2,94	105	21,2	0,9	127	24,9	38,4	6,6	16,9	16,0	10,5	3,6	4,4	7,3	129
Haut-Sauternes	1936	14°2	40	3,35	87	29,8	0,6	117	28,5	14,8	5,8	15,6	16,8	20,7	4,0	4,2	5,7	116
Sauternes	1936	13°5	40	3,50	69	14,6	0,5	84,1	21,3	5,2	3,9	10,6	15,2	13,9	3,3	3,4	4,6	81,4
Graves	1936	13°3	3	3,23	87	20,8	0,8	109	25,6	49,2	4,7	6,9	9,4	5,2	3,0	4,2	1,0	109
2e cru, Barsac	1937	15°4	41	3,43	86	32,4	0,6	119	14,1	28,8	8,5	15,0	19,1	12,6	3,0	4,7	9,2	115
2e cru, Sauternes	1937	13°4	71	3,35	76	30,2	0,8	107	18,9	23,0	6,4	14,4	17,6	10,5	3,5	3,9	7,6	106
Ste-Croix du Mont	1937	11°2	116	2,91	95	18,4	1,9	115	39,4	14,5	4,2	19,4	16,1	10,5	3,8	4,2	5,3	117
Ste-Croix du Mont	1937	12°2	125	2,96	79	16,4	0,4	95,8	31,7	16,5	5,8	13,4	8,3	13,2	2,6	3,1	4,4	99,0
Valeurs maxima				3,55	117	32,8	1,9		39,4	59,8	8,5	26,9	21,1	24,9	6,2	7,3	9,7	
Valeurs minima				2,84	63	12,8	0,3		12,6	4,2	1,6	6,9	8,3	5,2	2,6	1,0	1,0	

TABLEAU 45

BILANS DES ACIDES ORGANIQUES DES VINS BLANCS DE BOURGOGNE

Dosages faits à la fin de 1938 et au début de 1939. — 27 vins analysés

Tous les chiffres de cations et d'anions sont des milliéquivalents

	Année	Alcool	pH	Cations			Somme des cations	Anions organiques							Anions minéraux		Somme des anions
				Acidité titration	Alcalinité cendres	NH_4		Acide tartrique	Acide malique	Acide citrique	Acide acétique	Acide succinique	Acide lactique	Esters acides	Acide phosphoriq.	Acide sulfureux	
Bourgogne	1924	10°1	3,07	89	13,2	1,0	103	36,0	3,2	2,4	16,9	10,7	24,0	4,7	3,4	2,4	104
Bourgogne	1924	13°1	3,07	83	13,6	1,4	98,0	39,5	2,8	1,2	11,5	15,1	21,3	4,2	2,1	0,7	98,4
Bourgogne	1927	12°3	3,00	118	19,0	0,5	137	39,5	37,8	6,6	11,9	16,9	8,2	5,2	3,4	2,0	131
Bourgogne	1929	11°4	2,90	103	15,0	0,7	119	50,0	18,0	2,8	14,4	15,5	8,5	4,8	3,1	3,1	120
Bourgogne	1929	10°3	2,90	106	13,6	0,8	120	37,5	27,6	3,2	14,7	14,8	11,5	4,9	2,4	3,3	120
Bourgogne	1929	10°5	2,95	118	17,2	0,9	136	31,6	38,8	4,2	13,1	14,8	15,7	5,2	2,6	7,2	133
Meursault	1934	11°0	2,91	92	15,2	0,8	108	34,0	17,4	4,6	18,7	13,5	12,2	3,0	3,0	6,2	113
Chablis	1934	11°0	2,82	110	12,2	1,2	123	38,4	32,0	4,4	16,9	13,5	9,9	3,6	3,6	4,1	126
Chablis	1934	12°7	3,11	101	17,6	3,6	122	33,2	17,5	5,3	9,4	13,7	36,7	3,1	2,3	3,1	124
Pouilly	1934	13°4	2,83	107	12,8	0,8	121	50,5	22,1	5,0	11,9	14,0	9,4	2,1	2,1	4,8	122
Meursault	1934	13°0	2,89	97	20,0	1,2	118	42,1	19,0	3,6	11,2	13,6	15,7	4,0	2,1	3,1	114
Meursault	1934	12°5	2,98	98	16,8	1,1	116	47,1	12,0	3,9	17,5	12,1	10,5	3,0	1,9	6,1	114
Meursault	1934	12°3	2,92	94	13,1	1,2	108	39,5	15,6	3,7	14,4	14,5	9,7	3,2	2,1	2,4	105
Pouilly	1935	12°2	2,94	102	16,0	1,1	119	46,8	25,4	4,7	11,9	13,4	9,7	4,2	2,1	3,2	121
Montrachet	1935	12°6	3,12	92	20,3	0,8	113	33,9	30,8	4,7	11,9	15,1	9,4	4,0	2,4	2,2	114
Meursault	1935	12°0	3,14	76	18,0	0,4	94,4	40,0	5,0	2,8	15,0	10,0	17,6	2,8	2,8	1,0	97,0
Meursault	1935	12°2	3,05	84	18,2	2,1	104	39,2	1,0	4,1	21,2	16,0	14,4	3,5	2,0	1,7	102
Chablis	1936	10°0	2,76	164	18,0	1,2	183	55,2	75,5	5,0	8,1	18,0	7,9	5,2	1,9	2,6	179
Montrachet	1936	12°2	2,93	123	20,2	1,0	144	43,4	55,2	4,7	12,5	12,8	7,2	4,0	3,0	2,2	145
Meursault	1936	11°1	2,96	126	19,2	1,4	147	53,5	47,6	4,2	15,6	13,1	6,2	3,8	1,9	1,5	144
Meursault	1936	11°1	2,93	132	20,1	0,5	153	50,8	51,6	4,3	16,2	15,5	7,1	4,2	3,2	1,1	154
Chablis	1937	10°8	2,83	121	15,0	0,7	137	42,5	44,8	4,6	9,4	15,7	8,7	2,8	2,8	1,6	133
Pouilly	1937	13°8	3,15	87	15,0	0,8	103	29,2	24,4	6,4	10,6	17,5	8,6	2,0	2,6	0,8	102
Meursault	1937	12°0	3,25	76	22,0	0,9	98,9	44,2	1,0	3,0	17,5	12,0	17,6	2,2	2,0	0,6	100
Meursault	1937	11°2	2,86	96	13,6	0,8	110	55,0	13,2	3,5	10,4	18,0	7,0	2,9	2,1	0,9	113
Chablis	1937	10°9	3,01	105	12,4	0,4	118	35,2	34,2	4,5	8,7	20,8	6,4	3,4	3,3	1,6	118
Pouilly	1937	13°0	2,98	101	17,4	2,1	120	40,6	31,4	5,5	8,7	12,2	13,0	2,8	2,1	0,3	117
Valeurs maxima			3,25	164	22,0	3,6		55,2	75,5	6,6	21,2	20,8	36,7	2,0	1,9	0,3	
Valeurs minima			2,76	76	12,2	0,4		29,2	1,0	1,2	8,1	10,0	6,2	5,2	3,6	7,2	

TABLEAU 46

BILANS DES ACIDES ORGANIQUES DES VINS ROUGES DE BORDEAUX

Dosages faits en 1939. — Les vins de 1941 à 1944 furent analysés durant l'été 1945

Tous les chiffres de cations et d'anions sont des milliéquivalents

	Année	Alcool	pH	Cations			Somme des cations	Anions organiques							Anions minéraux		Somme des anions
				Acidité titration	Alcalinité cendres	NH_4		Acide tartrique	Acide malique	Acide citrique	Acide acétique	Acide succinique	Acide lactique	Esters acides	Acide phosphoriq.	Acide sulfureux	
Médoc	1914	9°0	3,59	74	28,6	2,4	**105**	23,1	2,2	0,9	20,6	9,7	42,6	2,2	5,1	0,5	**107**
1er cru, Graves	1922	10°4	3,52	68	24,6	2,3	**94,9**	28,9	1,6	1,0	16,9	13,1	26,7	3,2	4,6	0,6	**96,6**
1er cru, Médoc	1924	10°8	3,55	71	26,0	2,4	**99,4**	25,8	2,4	1,0	21,8	15,7	22,2	3,6	5,1	0,3	**97,9**
1er cru, St-Emilion	1926	12°2	3,46	71	23,2	1,4	**95,6**	28,2	0,8	1,0	18,7	14,1	21,1	4,0	5,4	0,5	**93,8**
Cru classé, Médoc	1926	10°8	3,43	64	25,0	0,8	**89,8**	26,3	0,0	1,5	17,5	16,0	20,2	3,0	4,6	0,4	**89,5**
Cru classé, Médoc	1928	11°6	3,31	72	19,2	0,8	**92,0**	29,0	0,4	0,9	18,1	13,7	23,6	3,8	5,1	0,4	**95,0**
Cru classé, Médoc	1928	11°8	3,46	79	22,0	1,1	**102**	24,8	0,4	1,0	25,0	19,4	22,2	3,7	5,4	0,9	**103**
Cru classé, Médoc	1929	11°7	3,49	74	22,8	1,5	**98,3**	22,5	3,6	1,4	21,8	14,7	24,3	3,2	5,2	0,9	**97,6**
2e cru, Médoc	1929	10°8	3,50	76	24,2	2,3	**102**	24,8	1,8	1,3	21,2	13,8	27,0	3,0	5,6	1,0	**99,5**
Graves	1929	10°1	3,66	72	27,4	2,3	**102**	25,7	5,0	0,8	20,0	14,7	29,7	2,9	5,5	1,0	**105**
1er cru, Médoc	1929	11°5	3,68	69	30,0	2,0	**101**	25,2	4,0	1,0	20,0	17,3	25,0	2,4	5,2	0,4	**100**
1er cru, St-Emilion	1933	10°9	3,61	70	25,0	2,6	**97,6**	25,7	4,6	0,8	23,1	15,0	23,0	2,6	5,8	0,3	**101**
Médoc (palus)	1933	11°0	3,24	88	24,0	1,2	**113**	31,2	5,0	0,8	20,7	14,8	28,8	2,8	5,7	0,7	**110**
1er cru, Médoc	1934	11°3	3,32	73	17,6	1,5	**92,1**	31,2	2,2	1,0	16,9	16,8	16,2	2,9	4,5	0,8	**92,5**
1er cru, Médoc	1934	11°6	3,60	72	25,4	1,2	**98,6**	24,9	1,2	1,2	23,7	15,1	24,1	3,0	4,2	0,7	**98,1**
2e cru, Médoc	1934	10°2	3,35	78	20,2	1,1	**99,3**	31,9	2,0	1,0	21,2	18,9	18,7	3,2	4,0	0,6	**101**
Cru classé, Médoc	1934	11°2	3,32	75	17,8	2,2	**95,0**	32,3	2,6	1,7	18,1	12,2	17,7	3,0	5,5	0,9	**94,0**
2e cru, Médoc	1934	11°6	3,27	78	20,4	0,8	**99,2**	32,6	2,8	3,0	18,7	16,6	19,3	3,4	4,0	0,7	**101**
1er cru, St-Emilion	1934	11°8	3,49	66	23,0	0,8	**89,8**	20,9	1,0	5,7	19,4	17,5	18,0	3,0	3,7	0,8	**90,0**
Médoc (palus)	1934	9°8	3,24	90	20,4	1,7	**112**	29,3	3,0	0,9	18,1	19,0	34,9	3,0	4,2	0,8	**113**
Médoc	1934	12°9	3,55	78	21,2	1,8	**101**	25,2	2,4	1,3	18,9	18,3	27,5	3,2	7,8	0,2	**105**
1er cru, St-Emilion	1934	11°5	3,28	86	20,4	1,1	**107**	26,4	3,4	1,1	21,2	13,0	30,4	4,2	4,3	0,7	**105**
2e cru, Médoc	1934	11°7	3,22	77	17,1	1,5	**95,6**	30,1	1,4	1,1	17,5	13,4	20,2	4,2	4,7	0,6	**93,2**
1er cru, St-Emilion	1934	11°5	3,24	82	18,4	1,0	**101**	28,3	3,2	2,8	17,5	13,6	23,6	4,2	4,1	0,9	**98,2**
Médoc	1934	10°1	3,26	92	20,6	1,0	**114**	28,0	6,2	2,5	24,4	17,6	24,0	4,1	4,7	2,3	**114**
Médoc	1934	10°1	3,45	80	24,5	1,0	**105**	28,1	2,8	1,0	22,1	14,1	25,1	3,6	4,7	1,6	**103**
Pomerol	1934	10°2	3,45	74	22,1	1,2	**97,3**	23,5	2,0	1,0	20,6	14,3	23,5	3,2	4,3	1,2	**93,6**
Médoc (palus)	1935	11°9	3,20	96	18,6	0,9	**115**	25,1	6,6	1,8	17,5	16,2	36,7	2,2	6,0	2,0	**114**
Pomerol	1935	11°0	3,54	72	34,6	1,2	**108**	16,9	8,0	1,0	12,5	14,5	42,5	2,0	4,2	1,4	**103**
2e cru, Médoc	1935	9°8	3,57	72	27,1	1,2	**100**	22,2	2,4	1,1	18,1	15,4	30,2	3,2	4,7	1,2	**98,5**
Cru classé, Médoc	1935	9°4	3,40	73	24,3	0,9	**98,2**	25,8	2,0	1,0	13,7	12,1	32,5	3,0	3,6	1,1	**94,8**
Saint-Emilion	1936	12°2	3,35	75	28,0	0,2	**103**	23,8	21,2	4,2	17,5	11,1	11,7	2,8	5,2	3,2	**101**
1er cru, St-Emilion	1936	11°1	3,50	73	23,0	0,6	**96,6**	22,2	1,6	1,1	19,4	13,8	27,4	3,0	5,5	0,6	**94,6**
Médoc	1937	11°9	3,28	81	21,2	0,5	**103**	36,1	4,6	2,2	14,0	18,1	18,8	3,4	5,2	0,9	**103**
Cru classé, Médoc	1937	11°2	3,41	75	22,2	0,6	**97,8**	27,2	3,0	1,5	15,9	15,2	23,1	2,7	5,7	1,0	**95,3**
Pomerol	1937	11°2	3,35	73	21,2	1,1	**95,3**	30,8	1,8	3,6	10,3	16,3	22,6	2,8	5,2	1,1	**94,5**
Graves	1937	12°2	3,43	77	20,0	0,2	**97,2**	26,1	1,8	1,4	11,7	21,8	17,9	2,9	6,0	1,3	**93,9**
Médoc	1938	10°3	3,32	88	25,4	0,8	**114**	42,5	1,6	0,8	14,7	15,0	29,2	3,7	3,4	0,3	**111**
Cru classé, Médoc	1938	12°2	3,36	78	23,4	0,3	**102**	32,0	1,0	1,1	12,8	15,4	29,4	2,5	4,2	0,3	**98,7**
Saint-Emilion	1941	10°1	3,30	80	22,6	0,9	**103**	22,0	6,8	1,7	13,1	14,2	35,3	2,8	3,4	1,1	**100**
Saint-Emilion	1942	10°6	3,16	85	17,0	0,6	**103**	30,0	8,5	2,6	16,5	17,6	29,7	3,6	5,3	0,8	**104**
Saint-Emilion	1942	10°3	3,28	81	18,6	1,3	**101**	23,6	5,7	0,8	13,1	12,8	22,4	3,5	4,7	1,7	**99,3**
Blayais	1943	11°1	3,37	65	21,0	0,7	**86,7**	29,4	0,8	0,9	10,0	15,6	24,5	2,8	4,2	0,7	**88,9**
Médoc	1943	10°5	3,33	78	23,4	0,8	**102**	32,0	1,2	0,7	14,4	11,9	31,1	3,0	4,5	1,2	**100**
Pomerol	1943	11°1	3,35	73	18,6	1,2	**92,8**	21,8	1,0	1,0	17,5	16,7	28,3	3,2	4,2	1,8	**95,5**
Pomerol	1943	10°9	3,06	89	10,4	1,2	**101**	23,1	5,0	1,2	22,1	16,5	20,8	3,2	4,2	0,7	**96,8**
Pomerol	1943	11°7	3,25	78	16,2	0,7	**94,9**	24,0	3,2	0,9	17,8	16,9	23,2	3,0	4,5	0,7	**94,2**
Pomerol	1943	11°9	3,49	63	23,2	0,7	**86,9**	18,6	6,7	1,0	12,2	16,7	20,4	2,5	3,7	1,1	**82,9**
Médoc	1944	11°1	3,35	71	18,6	0,7	**90,3**	33,4	2,0	0,8	7,2	16,4	25,0	1,5	2,1	0,7	**89,1**
Médoc	1944	12°0	3,40	75	21,2	0,8	**97,0**	29,2	2,8	0,8	11,2	15,0	27,9	2,0	3,2	0,7	**92,8**
Pomerol	1944	11°6	3,45	64	19,0	0,8	**83,8**	26,2	2,8	0,7	11,2	12,4	25,1	1,3	2,8	0,3	**82,8**
Valeurs maxima			3,68	96	34,6	2,6		42,5	21,2	5,7	25,0	21,8	42,6	4,2	6,0	3,2	
Valeurs minima			3,06	63	10,4	0,2		16,9	0,0	0,7	7,2	9,7	11,7	1,3	2,1	0,2	

TABLEAU 47

BILANS DES ACIDES ORGANIQUES DES VINS ROUGES DE BOURGOGNE

Dosages faits en Décembre 1938. — 19 vins analysés

Tous les chiffres de cations et d'anions sont des milliéquivalents

	Année	Alcool	pH	Cations			Somme des cations	Anions organiques							Anions minéraux		Somme des anions
				Acidité titration	Alcalinité cendres	NH_4		Acide tartrique	Acide malique	Acide citrique	Acide acétique	Acide succinique	Acide lactique	Esters acides	Acide phosphoriq.	Acide sulfureux	
Bourgogne	1893	14°6	3,73	83	24,0	6,5	113	20,6	4,2	1,1	29,0	25,9	26,0	4,1	3,6	0,8	115
Musigny	1908	13°4	3,50	75	17,8	5,7	98.5	27,8	0,0	1,3	14,7	15,2	33,1	2,9	5,2	0,4	101
Savigny	1908	13°1	3,48	87	21,8	4,8	114	30,0	2,0	1,0	22,1	16,8	37,4	3,5	4,0	0,3	117
Mercurey	1908	12°7	3,36	78	18,4	2,8	99,2	36,2	2,0	0,8	17,2	17,6	20,1	3,5	4,0	0,2	102
Thorins	1912	12°0	3,24	84	20,6	1,6	106	28,6	2,8	0,9	23,7	18,9	26,3	3,8	3,3	0,3	109
Moulin à Vent	1934	13°4	3,34	79	25,2	2,1	106	34,6	0,0	1,6	16,2	18,6	23,2	2,8	6,8	0,7	104
Fleurie	1934	13°8	3,46	76	25,4	2,1	103	27,7	1,2	3,0	16,2	17,4	30,4	2,5	6,8	0,7	106
Morgon	1937	13°2	3,59	76	32,0	2,3	110	30,0	3,6	2,2	13,4	15,0	40,9	2,2	5,2	0,2	113
Fleurie	1937	14°0	3,68	74	35,6	1,5	111	26,2	10,0	2,0	14,0	17,8	26,7	3,8	5,7	0,3	106
Moulin à Vent	1937	15°7	3,33	101	29,2	0,3	130	28,4	26,4	5,6	11,9	17,4	30,0	3,0	6,8	0,4	130
Morey	1937	14°2	3,33	90	23,0	1,3	114	38,2	4,4	3,0	16,5	16,3	21,1	2,3	7,3	0,3	109
Chambolle	1937	14°2	3,16	96	19,0	1,0	116	38,3	6,0	6,2	15,6	14,7	25,2	3,2	6,8	0,3	116
Pommard	1937	14°3	3,20	86	16,8	0,4	103	36,8	5,6	2,0	12,5	14,0	24,2	3,0	7,5	0,2	106
Bonnes Mares	1937	14°0	3,44	86	22,8	1,5	110	33,0	3,6	2,8	15,9	11,6	38,8	2,0	7,8	0,2	116
Régnié	1937	12°9	3,44	78	26,6	2,9	107	33,4	0,0	3,1	13,7	20,2	28,4	2,0	5,2	0,5	106
Beaujolais	1937	12°6	3,50	76	26,2	3,9	106	33,3	0,4	1,3	13,7	19,8	26,0	2,8	5,0	0,2	102
Moulin à Vent	1937	13°6	3,17	97	17,4	1,1	115	37,2	18,4	5,4	12,2	14,5	14,3	2,5	5,5	0,6	111
Savigny	1937	13°1	3,35	81	21,0	1,0	103	36,0	1,6	1,9	15,0	14,5	23,1	3,0	5,0	0,3	99,4
Pommard	1937	14°0	3,42	76	19,2	1,7	96,9	32,6	0,4	2,1	14,7	18,0	20,4	2,0	7,3	0,3	97,8
Valeurs maxima			3,73	101	35,6	6,5		38,3	26,4	6,2	29,0	25,9	40,9	4,1	7,8	0,8	
Valeurs minima			3,16	74	16,8	0,3		20,6	0,0	0,8	11,9	11,6	14,3	2,0	3,3	0,2	

TABLEAU 48

BILANS DES ACIDES ORGANIQUES DES VINS DES CHARENTES, DE MONBAZILLAC ET D'ALGÉRIE

Analyses faites en 1939

Tous les chiffres de cations et d'anions sont des milliéquivalents

	Alcool	pH	Cations			Somme des cations	Anions organiques							Anions minéraux		Somme des anions
			Acidité titration	Alcalinité cendres	NH_4		Acide tartrique	Acide malique	Acide citrique	Acide acétique	Acide succinique	Acide lactique	Esters acides	Acide phosphoriq.	Acide sulfureux	
Vins blancs des Charentes (1938)																
Beauvais, F. Bois	10°5	3,20	91	22,0	0,7	114	44,6	1,8	1,6	8,7	10,7	42,0	2,0	1,8	—	113
Le Parveau Gde Champagne	10°7	3,03	150	22,4	0,5	173	33,2	97,0	4,8	3,7	15,2	10,1	2,0	2,3	—	168
St.Preuil, Gde Champagne	9°7	3,01	102	17,4	0,7	120	45,2	4,3	0,6	7,8	10,9	45,6	2,4	2,1	—	119
Ségonzac, Gde Champagne	8°1	3,21	114	25,8	4,6	144	47,2	8,0	0,5	5,9	13,1	61,5	2,0	2,1	—	140
Lignières-Sonneville	10°5	3,27	94	22,9	0,6	117	31,0	2,0	0,7	7,8	12,6	54,7	1,9	2,1	—	113
Vin blanc de Monbazillac (1937)																
Monbazillac, Dordogne	10°7	2.90	94	20.8	0.9	116	31.9	14.5	4.6	15.0	12.0	15.5	4.1	2.6	11.4	112
Vins rouges d'Algérie (1936)																
Mascara, Oran	13°5	3,52	70	23,7	0,5	94.2	30,8	3,0	5,0	15,0	18,5	15,5	2,9	3,1	3,4	97,2
Mascara, Oran	13°7	3,72	78	31,2	2,7	107	24,0	3,6	1,4	21,0	15,5	37,2	2,4	3,1	1,8	110
Mascara, Oran	13°7	3,71	69	28,8	0,9	98,7	24,0	3,6	1,5	13,5	16,8	29,2	2,4	3,6	1,6	96,2

TABLEAU 49

BILANS PHYSICO-CHIMIQUES DES VINS DE BORDEAUX

Les teneurs sont exprimées en milliéquivalents

	Année	pH	Fonctions d'acides	Acide tartrique	Acide malique	Acide citrique	Acide acétique	Acide succinique	Acide lactique	Esters acides	Totaux	Acidité de titration corrigée	Alcalinité des cendres corrigée
Vins rouges de Bordeaux													
1er cru, Médoc	1924	3,55	Libres	12,7	1,7	0,7	20,5	14,0	14,4	2,6	67	66	
			Neutralisées	13,1	0,7	0,3	1,3	1,7	7,8	1,0	26		28
1er cru, Médoc	1929	2,68	Libres	10,9	2,6	0,7	18,4	14,9	14,0	1,6	63	64	
			Neutralisees	14,3	1,4	0,3	1,6	2,4	11,0	0,8	32		32
1er cru, Médoc	1934	3,32	Libres	18,5	1,7	0,7	16,2	15,4	12,3	2,3	67	68	
			Neutralisees	12,7	0,5	0,3	0,7	1,1	3,9	0,6	20		18
Graves	1937	3,43	Libres	14,0	1,3	1,1	14,0	19,7	12,5	2,1	68	71	
			Neutralisees	12,1	0,5	0,3	0,7	2,1	5,2	0,8	22		20
Pomerol	1943	3,25	Libres	14,7	2,5	0,7	17,3	15,9	18,1	2,4	75	73	
			Neutralisées	9,3	0,7	0,2	0,5	1,0	5,1	0,6	17		16
Vins blancs de Bordeaux													
1er cru, Sauternes	1918	3,16	Libres	12,7	9,0	2,6	21,8	13,0	11,8	2,3	73	72	
			Neutralisées	6,8	1,8	0,6	0,7	0,7	2,6	0,5	14		13
2e cru, Sauternes	1929	2,84	Libres	16,3	18,9	3,7	16,8	13,9	8,4	5,4	84	85	
			Neutralisées	4,8	2,1	0,6	0,1	0,3	0,9	0,6	9		11
Blayais	1933	3,14	Libres	20,5	6,1	2,8	9,7	12,8	11,6	4,3	68	69	
			Neutralisées	11,0	1,3	0,7	0,3	0,7	2,6	0,8	17		16
Sauternes	1934	3,29	Libres	13,2	7,2	3,7	19,3	13,5	16,4	2,3	76	74	
			Neutralisées	9,1	2,1	1,0	0,8	0,9	5,2	0,7	20		20
Graves	1936	3,23	Libres	15,6	39,3	3,7	6,7	8,8	4,1	2,4	81	83	
			Neutralisées	10,0	9,9	1,0	0,2	0,6	1,1	0,6	23		21

TABLEAU 50

BILANS PHYSICO-CHIMIQUES DES VINS DE BOURGOGNE

Les teneurs sont exprimées en milliéquivalents

	Année	pH	Fonctions d'acides	Acide tartrique	Acide malique	Acide citrique	Acide acétique	Acide succinique	Acide lactique	Esters acides	Totaux	Acidité de titration corrigée	Alcalinité des cendres corrigée
Vins rouges de Bourgogne													
Bourgogne	1893	3,73	Libres	8,4	2,7	0,8	26,3	22,1	14,0	2,6	77	79	
			Neutralisées	12,2	1,5	0,3	2,7	3,9	12,0	1,5	34		31
Moulin à Vent	1934	3,34	Libres	19,7	0	1,2	15,6	17,3	17,2	2,1	73	72	
			Neutralisées	14,9	0	0,4	0,6	1,3	6,0	0,7	25		27
Morgon	1937	3,59	Libres	14,3	2,4	1,6	12,4	13,3	25,3	1,5	71	71	
			Neutralisées	15,7	1,2	0,6	1,0	1,7	15,6	0,7	36		34
Chambolle	1937	3,16	Libres	24,9	4,9	4,9	15,1	14,2	20,7	2,6	87	89	
			Neutralisées	13,4	1,1	1,3	0,5	0,5	4,5	0,6	22		20
Régnié	1937	3,44	Libres	17,8	0	2,3	13,1	18,4	19,8	1,5	73	73	
			Neutralisées	15,6	0	0,8	0,6	1,8	8,6	0,5	28		29
Vins blancs de Bourgogne													
Bourgogne	1924	3,07	Libres	27,3	2,4	1,0	11,3	14,5	18,1	3,6	78	81	
			Neutralisées	12,2	0,4	0,2	0,2	0,6	3,2	0,6	18		16
Chablis	1934	3,11	Libres	22,4	14,7	4,3	9,3	13,1	30,5	2,6	97	98	
			Neutralisées	10,8	2,8	1,0	0,1	0,6	5,2	0,5	21		20
Montrachet	1936	2,93	Libres	31,6	48,8	4,0	12,3	12,4	6,3	3,5	119	120	
			Neutralisées	11,8	6,4	0,7	0,2	0,4	0,9	0,5	21		20
Meursault	1937	3,25	Libres	27,0	0,8	2,5	17,0	11,2	13,7	1,7	74	74	
			Neutralisées	17,2	0,2	0,6	0,5	0,8	3,9	0,5	24		23
Meursault	1937	2,86	Libres	42,4	11,9	3,0	10,3	17,6	6,3	2,1	94	94	
			Neutralisées	12 6	1,3	0,5	0,1	0,4	0,7	0,7	16		14

les quantités des six acides organiques qui le composent, mais encore, d'une manière assez approchée, la répartition des bases sur chacun d'eux. Les figures 16 et 17 donnent une représentation graphique de la composition de quelques vins.

3° Les tableaux reproduisent encore pour chaque type de vins les teneurs maxima et minima des divers éléments.

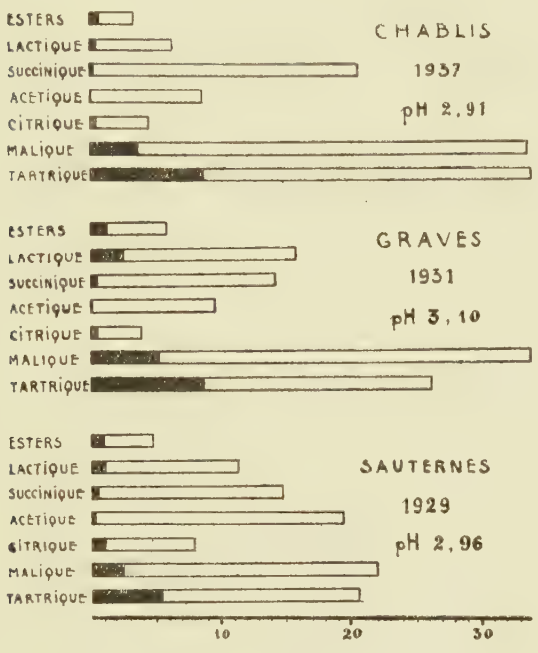

Fig. 16. — *Composition en acides organiques des vins blancs fins et répartition des bases sur ces acides.*

Chaque acide est représenté par une longueur correspondant à sa concentration en milliéquivalents. La bande noire représente les fonctions acides neutralisées.

L'acide malique est aussi abondant que l'acide tartrique et souvent même, dans les années de mauvaise maturité comme 1931, sensiblement plus abondant. Ces vins étant sulfités n'ont pas subi la fermentation malolactique ; l'acide lactique est beaucoup plus faible que dans les vins rouges du graphique voisin.

L'acidité de titration varie du simple au double, de 63 à 132 milliéquivalents, soit de 3,07 à 6,48 gr. en acide sulfurique ; l'alcalinité des cendres, de 10 à 35 milliéquivalents. Le pH varie d'une unité entre les valeurs extrêmes, de 2,76 à 3,73 ; la concentration en ions H passe donc de 1 à 10. Comme on le sait déjà, depuis les graphiques de Th. Paul (1) (voir aussi Brémond (2), il n'y a aucune relation directe entre l'acidité de titration et le pH. D'après certains auteurs (3), le pH serait en rapport étroit, pouvant même être représenté par une équation fixe, avec l'indice de tartre de Fonzes-Diacon, qui est le rapport de l'acide tartrique au cation potassium. En réalité, lorsqu'on compare des vins de natures et d'origines différentes, ayant subi ou non la fermentation malolactique, il y a souvent désaccord entre l'indice de tartre et l'acidité réelle. De même lorsqu'on compare des vins de même origine n'ayant plus d'acide malique et d'acidités de titration très voisines, pourrait-on

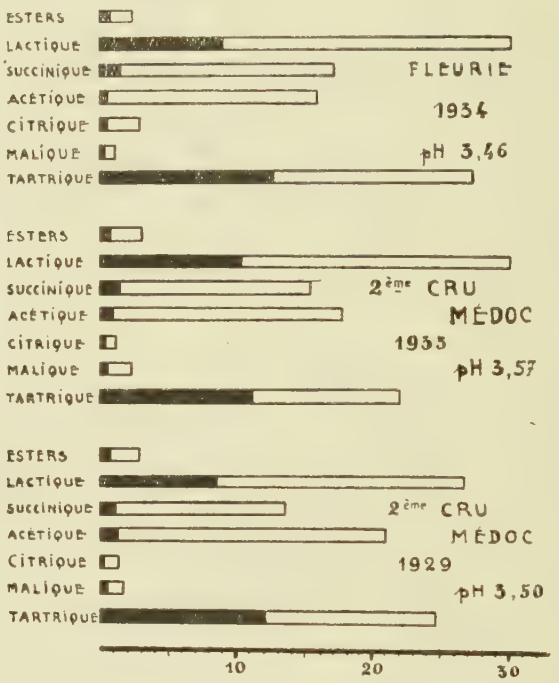

Fig. 17. — *Composition en acides organiques des vins rouges fins et répartition des bases sur ces acides.*

Ces vins ont subi la fermentation malolactique. Les teneurs en acides malique et citrique sont très faibles ; par contre l'acide lactique dépasse l'acide tartrique.

tout aussi bien dire que c'est leur alcalinité des cendres qui règle le pH ; mais il n'en est pas ainsi pour des vins très différents. En réalité, le pH est une mesure qu'aucun rapport simple ne peut remplacer, car il dépend à la fois de la quantité et de la nature des nombreux acides et des bases du vin.

Les vins de Bordeaux analysés, du moins lorsqu'on exclut de la comparaison les quelques vins provenant de terrains d'alluvions ou n'ayant pas subi une fermentation malolactique complète, présentent une certaine constance de composition, qui rend valable le calcul de la composition moyenne de ces vins. Par contre ces calculs ne seraient pas possibles avec les vins blancs, très dissemblables de constitution.

Composition acidimétrique moyenne des vins rouges de Bordeaux, calculée sur 47 vins :

	Teneurs en milliéquivalents	Teneurs en poids
pH	3,40	
Acidité de titration ..	75	3,67 (en SO_4H_2)
Alcalinité des cendres	23,3	
NH_4	1,2	17 mgr. de N
Somme des cations.	*98,5*	
Acide tartrique	26,9	2,02 gr.
Acide malique	2,8	0,19 gr.
Acide citrique	1,4	0,09 gr.
Acide acétique	17,4	1,04 gr. (0,85 SO_4H_2)
Acide succinique	15,5	0,92 gr.
Acide lactique	25,2	2,27 gr.
Esters acides	3,1	
Acide phosphorique ..	4,5	0,44 gr. en PO_4H_3
Acide sulfureux	0,8	0,05 gr. env. en SO_2
Somme des anions..	*97,6*	

Les grands vins rouges de Bordeaux sont donc caractérisés par une acidité de titration assez faible, un pH assez élevé, qui conditionnent leur « souplesse » à la dégustation. Ils ne possèdent que des traces des acides malique et citrique ; par contre ils ont, en valeur équivalente, autant d'acide lactique que d'acide tartrique, et en poids absolu même davantage, ce qui pourrait surprendre si on ne tenait pas compte des transformations biologiques qui suivent la fermentation alcoolique.

II. FERMENTATION LACTIQUE DE L'ACIDE MALIQUE

Un phénomène domine en effet toute la composition des acides du vin. C'est la fermentation lactique de l'acide malique ou fermentation malolactique. Durant la fermentation alcoolique, on l'a vu, les levures remanient profondément la composition des acides organiques du raisin et en forment de nouveaux. Les bactéries de la fermentation malolactique ont sur les acides un effet tout aussi profond A tel point qu'on ne saurait parler de composition, de conservation, de traitement, de vieillissement des vins, sans envisager en premier lieu ce phénomène capital. La rétrogradation de l'acide malique a fait l'objet d'observations et de nombreux travaux surtout à l'étranger, notamment en Suisse, mais aussi et plus récemment en France, où trop souvent on donnait à ce phénomène un caractère accidentel, conduisant à un déséquilibre de composition. En Allemagne où ce phénomène a été bien étudié, « die Saüregärung » est devenue un fait si classique, qu'il est entré dans les connaissances communes et qu'on le trouve dans les dictionnaires usuels au titre « Wein ». (4)

M. Ribéreau-Gayon, pour les vins rouges de Bordeaux (5), a montré l'importance vraiment primordiale, même dans les années de maturité normale, de cette diminution de l'acidité, se produisant soit en cuve au cours de la vinification, soit plus tard en barriques assez souvent au premier printemps et qui est en général extrêmement favorable à la qualité des vins ; il s'impose de ne pas l'empêcher, notamment par des sulfitages inconsidérés. C'est surtout M. Ribéreau-Gayon qui a apporté à l'œnologie cette notion essentielle qu'on ne doit pas voir dans les grands vins rouges uniquement des produits de la fermentation alcoolique pure du jus de raisin.

S'il est possible que la fermentation malolactique ait des conséquences fâcheuses pour certains petits vins, déjà trop peu acides, il n'en est pas de même, très loin de là, pour la plupart des grands vins. D'ailleurs, comme le montrent les documents des tableaux, cette désacidification biologique est tout à fait générale et complète pour les vins rouges, dans les conditions de la pratique, aussi bien en Gironde qu'en Bourgogne ou en Algérie. On note seulement un cas de fermentation incomplète pour les vins du Bordelais et trois pour les vins de Bourgogne. Pour les vins blancs de ces régions, malgré le sulfitage très important, notamment des vins liquoreux de la Gironde, la moitié d'entre eux environ a subi une fermentation plus ou moins poursuivie. Les vins des Charentes eux-mêmes, matière première de la fabrication du Cognac, malgré leur grande acidité et grâce à leur vinification absolument sans antiseptique, ont subi 4 fois sur 5 une fermentation malolactique complète

Bilans de la fermentation malolactique (6)

Müller-Thurgau et Osterwalder (7) 1914-1919 ont donné de nombreux exemples numériques se rapportant à la fermentation de l'acide malique sous l'action des bactéries. Ces auteurs dosaient seulement dans leurs cultures les acides apparus : acide lactique, acides volatils et les variations d'acidité totale. Laborde (8) (1917) pour un vin de la Gironde de 1912 et surtout M. Ferré (9) (1928) pour des vins de Bourgogne, ont donné des analyses plus complètes de cette désacidification. Les chiffres de ces auteurs, recalculés en milliéquivalents, confirment assez bien l'équation théorique de la fermentation lactique de l'acide malique, dont on peut écrire ainsi le résultat final :

$$COOH.CH_2CHOH.COOH = CH_3CHOH.COOH + CO_2$$

Pratiquement, cette fermentation se traduit par une diminution de l'acidité totale qui doit correspondre, lorsque le gaz carbonique a été chassé, à la moitié de l'acide malique fermenté

Cependant, dans les vins, la réaction n'est pas aussi simple : l'acide acétique apparaît comme un produit secondaire constant de la fermentation malolactique ; à vrai dire, dans la plupart des cas, cette production est très faible à partir de l'acide malique et provient surtout de la fermentation de l'acide citrique, toujours présent dans les vins jeunes et qui donne beaucoup d'acide acétique. La disparition des acides malique et citrique a pour conséquence une diminution de la concentration en ions hydrogène, et dans les vins jeunes, de la solubilité du bitartrate de potassium qui précipite. Finalement, sans tenir compte des fonctions acides estérifiées catalytiquement qui sont très faibles, l'abaissement de l'acidité de titration résulte de la somme complexe de ces phénomènes. On remarque encore qu'au cours de la fermentation malolactique l'intensité de la couleur diminue et qu'elle change de nuance, que le parfum du vin est fortement modifié

Nous donnons dans les tableaux suivants des exemples de désacidification survenue sans ensemencement préalable, dans des vins rou-

TABLEAU 51

FERMENTATION MALOLACTIQUE DES VINS DE 1937

Les résultats sont exprimés en milliéquivalents par litre

	pH	Acidité de titration	Alcalinité des cendres	Somme des variations des cations	Acide tartrique	Acide malique	Acide citrique	Acide acétique	Acide lactique	Somme des variations des anions
N° 1 :										
Pasteurisé	3,38	98	32,2		44,2	36,8	5,4	8,1	3,8	
Non pasteurisé	3,47	79	29,4		39,7	0,0	0,9	13,1	24,5	
Variations		—19	—2,8	—21,8	—4,5	—36,8	—4,5	+5,0	+20,7	—20,1
N° 2 :										
Pasteurisé	3,41	95	36,4		42,0	32,6	5,3	5,6	3,8	
Non pasteurisé	3,50	75	32,6		35,4	0,2	1,2	9,4	21,1	
Variations		—20	—3,8	—23,8	—6,6	—32,4	—4,1	+3,8	+17,3	—22,0
N° 3 :										
Pasteurisé	3,37	100	30,1		51,6	32,8	6,1	8,1	4,7	
Non pasteurisé	3,46	83	26,0		40,6	2,6	1,0	14,4	22,7	
Variations		—17	—4,1	—21,1	—11,0	—30,2	—5,1	+6,3	+18,0	—22,0
N° 4 :										
Pasteurisé	3,36	95	32,4		49,1	32,4	5,4	6,2	4,6	
Non pasteurisé	3,47	75	30,0		40,9	1,4	1,3	9,4	21,4	
Variations		—20	—2,4	—22,4	—8,2	—31,0	—4,1	+3,2	+16,8	—23,3
N° 5 :										
Pasteurisé	3,39	100	31,8		47,9	30,0	5,9	7,5	3,1	
Non pasteurisé	3,49	80	29,0		42,5	0,0	1,0	11,9	17,5	
Variations		—20	—2,8	—22,8	—5,4	—30,0	—4,9	+4,4	+14,4	—21,5
N° 6 :										
Pasteurisé	3,37	103	28,0		52,8	27,6	6,4	5,6	4,4	
Non pasteurisé	3,50	80	23,6		43,7	0,0	1,2	8,7	17,5	
Variations		—23	—4,4	—27,4	—9,1	27,6	—5,2	+3,1	+13,1	—25,7
N° 7 :										
Pasteurisé	3,41	103	38,4		56,2	34,4	6,0	4,3	3,3	
Non pasteurisé	3,50	82	34,0		47,5	1,4	1,1	10,0	20,9	
Variations		—21	—4,4	—25,4	—8,7	—33,0	—4,9	+5,7	+17,6	—23,3
N° 8 :										
Pasteurisé	3,36	109	30,2		45,5	29,2	6,4	6,9	3,8	
Non pasteurisé	3,42	88	27,0		39,8	0,0	1,1	10,0	18,7	
Variations		—21	—3,2	—24,2	—5,7	—29,2	—5,3	+3,1	+14,9	—22,2

TABLEAU 52

FERMENTATION MALOLACTIQUE DES VINS DE 1936

Les résultats sont exprimés en milliéquivalents par litre

	pH	Acidité de titration	Alcalinité des cendres	Somme des variations des cations	Acide tartrique	Acide malique	Acide citrique	Acide acétique	Acide lactique	Somme des variations des anions
N° 1 :										
Pasteurisé	3,15	110	30,2		47,4	40,8	5,1	3,7	4,3	
Non pasteurisé	3,23	84	28,0		41,3	0,0	1,0	6,2	25,2	
Variations		—26	—2,2	— 28,2	6,1	—40,8	—4,1	+2,5	+20,9	—27,6
N° 2 :										
Pasteurisé	3,24	94	34,1		35,0	49,6	4,8	3,1	4,3	
Non pasteurisé	3,40	72	31,8		31,2	2,6	1,0	8,4	27,0	
Variations		22	—2,3	—24,3	—3,8	—47,0	—3,8	+5,3	+22,7	—24,6
N° 3 :										
Pasteurise	—	84	26,4		32,3	39,6	4,9	3,1	7,5	
Non pasteurisé	—	70	26,4		32,5	2,8	0,8	10,0	27,1	
Variations		—14	0	—14,0	0	—36,8	—4,1	+6,9	+19,6	—14,4
N° 4 :										
Pasteurise	3,21	106	34,2		32,8	48,0	6,7	6,2	4,7	
Non pasteurisé	3,33	82	31,2		28,9	2,0	1,1	10,0	29,7	
Variations		—24	—3,0	—27,0	—3,9	—46,0	—5,6	+3,8	+25,0	—26,7
N° 5 :										
Pasteurisé	3,17	110	30,1		52,1	50,4	4,6	4,1	5,9	
Non pasteurisé	3,24	83	26,8		46,0	0,0	0,6	9,4	33,0	
Variations		—27	—3,3	—30,3	—6,1	—50,4	—4,0	+5,3	+27,1	—28,1
N° 6 :										
Pasteurisé	3,21	102	28,8		42,5	44,0	4,2	3,7	3,6	
Non pasteurisé	3,33	80	26,8		38,0	0,0	1,0	6,2	28,4	
Variations		—22	—2,0	—24,0	—4,5	—44,0	—3,2	+2,5	+24,8	—24,4
N° 7 :										
Pasteurisé	—	129	33,1		51,5	68,8	2,9	3,7	3,6	
Non pasteurisé	—	93	28,0		43,4	0,0	0,9	6,9	39,3	
Variations		—36	—5,1	—41,1	—8,1	—68,8	—2,0	+3,2	+35,5	—40,2
N° 8 :										
Pasteurisé	—	109	31,6		37,6	53,6	5,9	4,1	4,4	
Non pasteurisé	—	84	29,6		33,7	2,6	1,4	9,4	31,8	
Variations		—25	—2,0	—27,0	—3,9	—51,0	—4,5	+5,3	+27,4	—26,7
N° 9 :										
Pasteurisé	3,01	108	25,0		39,1	50,5	5,4	6,2	6,5	
Non pasteurisé	3,10	78	22,6		34,8	4,4	2,7	7,5	27,9	
Variations		—30	—2,4	—32,4	—4,3	—46,1	—2,7	+1,3	+21,4	—30,4
N° 9 bis :										
Pasteurisé	3,44	87	37,6		36,9	48,5	5,4	6,2	6,0	
Non pasteurisé	3,56	60	34,6		32,5	1,2	1,0	10,0	30,0	
Variations		—27	—3,0	—30,0	—4,4	—47,3	4,4	+3,8	+24,0	—29,3
N° 10 :										
Pasteurisé	3,15	115	31,6		34,8	59,0	6,9	8,1	6,0	
Non pasteurisé	3,26	81	27,8		27,4	5,2	4,3	10,0	31,5	
Variations		—34	—3,8	—37,8	—7,4	—53,8	—2,6	+1,9	+25,5	—36,4
N° 10 bis :										
Pasteurisé	3,49	96	47,1		36,0	56,5	6,9	8,1	5,7	
Non pasteurisé	3,68	65	44,6		32,0	0,0	1,9	12,5	32,6	
Variations		—31	—3,5	—34,5	—4,0	—56,5	—5,0	+4,4	+26,9	—34,2

ges de la Gironde des années 1936 et 1937 pour lesquels ces divers phénomènes ont été chiffrés pour chaque acide (6).

Les vins ont été pris au décuvage, dans la cuve même de fermentation et répartis en deux bouteilles qui ont été bouchées et dont l'une a été aussitôt pasteurisée à 65°. On peut estimer que l'action des bactéries avait été nulle pendant la fermentation alcoolique, la faible teneur en acide lactique en témoigne. Les vins de 1936 ont été conservés à la température ordinaire d'une pièce pendant 18 mois, les vins de 1937 à l'étuve à 25° pendant environ 3 mois. Tous les acides ont été alors dosés comparativement dans les vins des deux bouteilles.

Voici les principales conclusions qui se dégagent de ces résultats :

1° La désacidification a été générale et par conséquent la présence des bactéries dans les vins : l'acidité de titration a diminué de 15 à 30 milliéquivalents par litre, soit de 0,75 à 1,5 gr. environ exprimés en SO_4H_2. Le pH a augmenté en moyenne de 0,1.

2° En milliéquivalents l'acide lactique formé correspond de manière satisfaisante à la moitié de l'acide malique fermenté. Très souvent la fermentation de l'acide malique a été poussée jusqu'à sa complète disparition, et cela d'autant plus facilement que le pH était plus élevé. Dans la pratique du chai, le vin étant soutiré en fûts méchés, la fermentation n'est pas aussi complète ; en fait, rares sont les vins qui ne présentent pas trace d'acide malique.

3° L'acide citrique a commencé à être attaqué quand l'acide malique eut disparu à peu près complètement. La fermentation de l'acide citrique n'est jamais totale ; il existe des bactéries fermentant difficilement cet acide et parfois l'attaque s'arrête alors qu'il reste encore 2 ou 3 milliéquivalents d'acide citrique dans le vin ; une augmentation de pH favorise beaucoup la disparition de cet acide.

On peut remarquer qu'il y a grossièrement 1 milliéquivalent d'acide formé par milliéquivalent d'acide citrique fermenté. On devra donc être très prudent dans l'emploi de l'acide citrique pour le traitement des vins rouges ; tôt ou tard et plus facilement pendant la garde en bouteilles, le vin qui a été additionné d'acide citrique subira une fermentation avec augmentation de son acidité volatile.

4° D'une façon à peu près générale, on constate une diminution de l'acide tartrique à la suite de la fermentation malolactique, due à la précipitation de la crème de tartre. Plus exactement dans le cas actuel, il y a eu généralement précipitation dans les deux échantillons ; mais elle est plus importante dans les vins non pasteurisés.

5° Si on fait la somme algébrique des variations subies par les divers acides, on doit obtenir la variation de la somme des cations (bilan des transformations). On peut voir, en effet, que la variation globale a toujours été retrouvée à un ou deux milliéquivalents près. La transformation malolactique est donc chimiquement très bien précisée. A notre connaissance de tels bilans n'avaient jamais été établis.

Dans le cours normal du vieillissement du vin, la fermentation malolactique une fois accomplie, l'acidité de titration et la composition des acides se trouvent à peu près stabilisées. On enregistre simplement les modifications résultant :

1° Des lents processus d'estérification chimique que nous avons étudiés en 1936 (10) et qui peuvent provoquer une diminution de 7 à 8 % de l'acidité en quelques années ;

2° De la concentration à la suite du consume en fûts de bois, facteur qui est loin d'être négligeable puisque cette concentration atteint dans les meilleurs chais 5 à 10 % en 2 ou 3 ans et souvent davantage ;

3° De la légère acidification due aux additions successives d'acide sulfureux et à son oxydation progressive en acide sulfurique, surtout très importante dans les vins liquoreux sulfités.

Mais assez souvent, on observe pendant la garde en fûts ou en cuves des vins rouges, au cours d'un été, une formation d'acides assez brusque, portant sur 5 à 10 milliéquivalents, dont 2 à 5 d'acidité volatile, 1 à 3 d'acide lactique ; parfois ces formations sont plus importantes. Le vin est profondément modifié, s'amaigrit et présente un goût dur et amer Ces acidifications correspondent toujours à une diminution profonde de la qualité du vin.

III. FERMENTATIONS LACTIQUES DE L'ACIDE TARTRIQUE ET DU GLYCÉROL (TOURNE)

C'est Müller-Thurgau et Osterwalder qui ont donné les premières études systématiques de ces fermentations (11). Ils distinguent deux formes de maladie :

1° Fermentations simultanées de l'acide tartrique et du glycérol ;

2° Fermentation du glycérol seul.

Ces auteurs n'ont jamais rencontré de décomposition de l'acide tartrique seul.

Les analyses données par Müller-Thurgau et Osterwalder sur ces phénomènes sont nombreuses ; on trouvera leur exposé dans un travail de M. Ribéreau-Gayon (5). Nous donnons ici quelques chiffres (tableau 53) se rapportant à la fermentation de l'acide tartrique seul, qui n'avait pas été observée par les auteurs suisses. Le premier cas correspond à un développement spontané de bactéries, surment fermentation de l'acide lactique lui-même avec production d'acides volatils, et baisse de l'acidité de titration.

Les bilans des transformations ne sont exacts que lorsqu'il y a encore de l'acide tartrique dans le milieu. Quand l'attaque a été complète, une dizaine de milliéquivalents d'acides apparus restent indosés. Il existe donc dans les vins profondément altérés d'autres acides que les acides connus. Gauthier (1878) aurait signalé l'acide tartronique COOH.CHOH.COOH.

TABLEAU 53

Bilans des tranformations dans différents cas de tourne

Les résultats sont exprimés en milliéquivalents

	Glycérol	pH	Acidité de titration	Acide tartrique	Acide malique	Acide citrique	Acides volatils	Acide lactique	Somme des variations des acides
Cas de tourne spontanée									
Pasteurisé	70	3,93	54	40,0	0	0,9	11,2	16,2	
Non pasteurisé	46	3,96	74	26,9	0	0,7	33,8	25,2	
Variations	*—24*		*+20*	*—13,1*		*—0,2*	*+22,6*	*+9,0*	*+18,3*
Ensemencement à pH 3,88									
Pasteurisé	92	3,88	62	36,0	3,0	0,7	8,1	32,4	
Bactérie I	92	4,26	54	0	0	0	22,8	41,7	
Variations			*—8*	*—36,0*	*—3,0*	*—0,7*	*+14,7*	*+9,3*	*—15,7*
Bactérie II	93	4,01	61	8,6	0	0	16.2	53,5	
Variations			*—1*	*—27,4*	*—3,0*	*—0,7*	*+8,1*	*+21,1*	*—1,9*
Bactérie III	92	4,27	53	0	0	0	21,2	41,0	
Variations			*—9*	*—36,0*	*—3,0*	*—0,7*	*+13,1*	*+8,6*	*—18,0*
Bactérie IV	92	4,27	54	0	0	0	21,2	38,2	
Variations			*—8*	*—36,0*	*—3,0*	*—0,7*	*+13,1*	*+5,8*	*—20,8*

venu en bouteilles ; il y a eu décomposition de l'acide tartrique et du glycérol avec forte acidification du vin. Dans le deuxième cas, un vin légèrement désacidifié a été ensemencé par quatre bactéries différentes, qui n'ont attaqué que l'acide tartrique ; l'acidité de titration et l'acidité réelle ont sensiblement baissé. Des acides gras volatils et de l'acide lactique sont formés ; davantage du dernier quand la fermentation a été incomplète ; davantage au contraire des premiers quand tout l'acide tartrique a disparu, comme s'il y avait à ce mo-

BIBLIOGRAPHIE

(1) Th. Paul, *Z. f. Electrochemie*, 1915 (21), 80.

(2) Brémond, *loc. cit.*, p. 74.

(3) Baylet, *Contribution à l'étude des essais physiques des vins*, Thèse Pharmacie, Montpellier, 1938, p. 102.

(4) *Der Neue Brockhaus*, Leipzig 1932, 4e volume, p. 674.

(5) Ribéreau-Gayon, *P. V. Soc. Sci. phys. Bordeaux*, 1936-1937, p. 23 et 57 ; *Ann. des Ferm.*, 1938 (4), 117 ; *Bull. Ass. Chim.*, 1938 (55), 601; *Prog. agric. et vitic.*, 1939 (111), 37 ; *Ann. des Ferm.*, 1941 (6), 228 et 1942 (7), 21.

(6) Ribéreau-Gayon et Peynaud, *Ann. des Ferm.*, 1938 (4), 559.

(7) Müller-Thurgau et Osterwalder, *Die Bakterien im Wein und Obstwein und die dadurch verursachten Veränderung*, Fischer, Iéna, 1913.

(8) Laborde, *P. V. Soc. Sci. phys. Bordeaux*, 1918.

(9) Ferré, *Ann. falsif. Fraudes*, 1928 (21), 75.

(10) Peynaud, *Rev. de Vitic.*, 1937 (86), 209 ; *Ann. des Ferm.*, 1937 (3), 242.

(11) Müller-Thurgau et Osterwalder, *Landw. Jahrb. Schweiz*, 1919.

CONCLUSIONS

Nous ne répéterons pas ici l'ensemble des faits établis exposés déjà succinctement en tête des chapitres ou des paragraphes. Nous dégagerons les grandes lignes des phénomènes biologiques qui intéressent les acides du vin, depuis leur formation dans le fruit jusqu'à leur présence dans les vins vieux stabilisés, par les étapes de la maturation du raisin, de la fermentation alcoolique et de la fermentation malolactique, et les conséquences pratiques qui découlent de ces phénomènes.

Les acides organiques du vin proviennent de trois sources :

1° Pour la plus grande part, du péricarpe de la baie du raisin où ils peuvent être en très faible partie formés dans le raisin vert et où les amène surtout la sève élaborée dans les feuilles par la photosynthèse. Les phénomènes de la maturation, par des processus de respiration cellulaire élective, modifient leurs proportions dans le raisin. L'acide malique est brûlé de préférence ; l'acide tartrique, quoique plus résistant au ferment respiratoire, est lui-même déshydrogéné, et la teneur de ces deux acides dans le raisin mûr résulte de l'ampleur de deux phénomènes opposés, la migration des acides et l'intensité de la respiration. Ces deux phénomènes s'équilibrent assez bien en année de maturation normale pour l'acide tartrique, dont la teneur reste de ce fait sensiblement constante après la véraison. Mais la combustion de l'acide malique est plus rapide que son arrivée continuelle et sa proportion diminue pendant cette période, sans tomber d'ailleurs à zéro. L'acide citrique est toujours présent en faible quantité dans le jus de raisin vert ou mûr. Mais en fin de compte au moment de la vendange, c'est la teneur en acide malique qui, si elle ne commande pas toujours seule le caractère plus ou moins acide du raisin, donne la meilleure image de l'intensité qu'ont revêtu les phénomènes de respiration pendant la maturation. Elle est en relation avec la température de l'été et l'intensité des radiations solaires. Bien mieux que des indices et des rapports compliqués, expressions de lois apparentes, dont l'apparence résulte de phénomènes parallèles mais indépendants, cette teneur définit à elle seule l'état de maturité, surtout lorsqu'on considère un cépage donné, et qu'on la compare à des documents rassemblés pour plusieurs récoltes.

2° La fermentation alcoolique produit environ le quart des acides du vin, avec les acides succinique, acétique et lactique et une petite quantité d'acide citrique, qui paraît être un résidu constant du métabolisme cellulaire. En outre les levures font disparaître 10 à 25 % de l'acide malique ; l'acide tartrique, pour satisfaire des équilibres de solubilités de ses sels de calcium et de potassium, est ramené à une teneur deux ou trois fois plus faible que sa concentration dans le moût et, en année de mauvaise maturité, il reste davantage d'acide malique que d'acide tartrique dans le vin nouveau. Finalement il n'existe pas un seul acide dont la teneur reste inchangée pendant la fermentation alcoolique.

3° Mais dans la vinification des vins fins, après la complète disparition du sucre, le vin n'est pas encore définitivement stabilisé. N'étant pas absolument stérile, ni conservé aseptiquement, ce qui ne serait d'ailleurs obtenu que par des traitements spéciaux et des sulfitages puissants, il devient rapidement le siège d'une utile fermentation bactérienne anaérobie, qui diminue fortement son acidité de titration et augmente son pH, et remanie profondément la composition des acides. L'acide malique subit une fermentation lactique, l'acide citrique une fermentation acétique, et bientôt il ne reste plus pratiquement dans le vin que l'acide tartrique comme seul acide provenant en ligne directe du raisin. L'acide lactique est devenu son égal en poids et représente à un gramme près de l'acide malique transformé. L'acide malique du moût commande donc finalement l'acidité du vin qui en est issu.

Au point de vue pratique l'acide malique est donc l'acide dont il importe le plus de connaître la teneur, très certainement bien plus que celle de l'acide tartrique, dont le dosage est cependant plus courant ; la teneur en acide tartrique est en effet dans les vins normaux à peu près sans signification pratique utilisable. Il n'est peut-être pas exagéré de dire que la science œnologique aurait été très différente, si Pasteur, au lieu de nous laisser les bases

d'une parfaite méthode de dosage de l'acide tartrique, nous avait appris à doser l'acide malique.

La connaissance des principaux acides organiques d'un vin permet en quelque sorte de reconstituer son passé, et presque de retrouver le degré de maturité des raisins dont il provient ; elle permet de retrouver par la discussion des teneurs de ces acides, ses accidents de vinification et la nature des fermentations dont il fut le siège. Presque autant que la détermination de l'acidité volatile, il apparaît que celle de l'acide lactique est précieuse en œnologie.

Mais aussi il sera toujours de la plus grande utilité, pour prévoir la tenue ultérieure d'un grand vin, de savoir s'il a subi la transformation malolactique et si elle a été complète Tout traitement de clarification, de stabilisation d'un vin et surtout sa mise en bouteilles, sont subordonnés à la question de savoir s'il est en puissance de fermentation malolactique. En définitive il faut donc dans la technique œnologique rationnelle doser couramment l'acide malique dans le raisin et dans le vin, pendant le cours de la maturation, de la vinification, de la garde en fûts.

Il nous paraît remarquable que ce travail qui embrasse des sujets apparemment si éloignés, de physiologie végétale avec la maturation des fruits, de chimie des fermentations, d'œnologie analytique, se centre en conclusion, avec une si grande unité au point de vue technique, sur la détermination de l'acide malique.

La nécessité de doser cet élément, en particulier dans le raisin, était apparue à d'autres ; mais la difficulté du dosage avait été tournée par le calcul de rapports entre des éléments plus facilement dosables. Les coefficients de maturité de Baragiola et de Ferré n'ont en effet pas d'autre but que d'exprimer les acides non tartriques du raisin, c'est-à-dire en somme l'acide malique. Mais il est certain qu'il y a toujours très grand avantage à remplacer un indice par le dosage correct de l'élément qu'il représente mal. La comparaison du chiffre précis d'un élément bien choisi à des documents analytiques dont on connaît la signification, est toujours plus instructive qu'un rapport approximatif et conventionnel. Pour citer un exemple, le coefficient de saturation des acides et l'indice de tartre sont bien moins expressifs qu'un simple chiffre de pH. Pour les mêmes raisons encore est inefficace et sera abandonné le système actuel de rapports entre constituants du vin que forment les quatre règles œnologiques. De plus, son fondement dans les phénomènes physiologiques de la maturation n'est pas solide. Ici également la notion de composition minimum envisagée par régions et types de vins, se substituera à la notion de rapports universels limites.

Notre travail montre également l'insuffisance des méthodes officielles d'analyse des vins, qui ont beaucoup vieilli et doivent être reconsidérées.

Les prolongements de notre étude dans d'autres domaines que l'œnologie, ne sont pas moins importants, nous semble-t-il. L'application du quantitatif en biologie, qui a déjà donné des résultats remarquables, doit encore être poussée par l'expression des résultats analytiques sous forme de bilans, comme nous l'avons fait pour le jus de raisin et le vin. Cette façon rigoureuse d'exprimer des données analytiques, qui fait suivre les chiffres de leur preuve, et donne une grande valeur aux documents ainsi présentés, mérite d'être généralisée à d'autres liquides végétaux et physiologiques.

RÉSUMÉS EN DIFFÉRENTES LANGUES

RESUME. — **Contribution à l'étude biochimique de la maturation du raisin et de la composition des vins.**

L'auteur, à l'aide de méthodes analytiques résultant d'études personnelles et dont quelques-unes sont entièrement originales, a établi les bilans acidimétriques et physico-chimiques complets pour les jus de nombreux cépages fins à divers stades de la maturation pendant deux années, et pour plus d'une centaine de grands vins français, de Bordeaux et de Bourgogne notamment.

Ces documents permettent de suivre avec précision l'évolution des acides organiques au cours de la maturation ; la migration et la combustion des acides malique et tartrique ont été chiffrées. La formation d'acides et le comportement des acides du moût durant la fermentation alcoolique ont été déterminées expérimentalement, la formation de l'acide acétique a fait l'objet d'une étude approfondie.

Les nombreux chiffres rassemblés sur des vins mettent en évidence la généralité de la fermentation lactique de l'acide malique.

Cette étude des bases mêmes de la composition du vin montre l'insuffisance des règles œnologiques habituelles, dont les fondements dans les phénomènes physiologiques de la maturation ne sont pas solides. La notion de composition minimum envisagée par régions et types de vin, se substituera à la notion de rapports universels limités.

ZUSAMMENFASSUNG. — **Beitrag zur biochemichen Untersuchung des Reifeprozesses der Trauben und der Zusammensetzung des Weines.**

Der Autor hat auf Grund von persoenlichen Arbeiten analytische Methoden ausgearbeitet, von denen einige voellig neu sind. Mit Hilfe derselben hatt er eine vollstaendige Saeure und physicochemiche Bilanz fuer verschiedene Saefte der feinsten Traubensorten aufgestellt, die er waehrend zweier Jahre in den verschiedensten Maturationstadien untersucht hat. Das Gleiche unternahmer fuer mehr als 100 feiner franzoesischer Weine unter anderem fuer Burgunder und Bordeauxweine.

Diese Dokumente erlauben uns, die Entwickelung der organischen Saeuren waehrend der Reife zu verfolgen : Die Abwanderung und die Verbrennung der Apfelsaeure und der Weinsteinsaeure wird mit Zahlen belegt. Saeuren und das Verhalten der Saeuren des Mostes waehrend der Gaerung sind experimentell bestimmt worden. Die Bildung der Essigsaeure ist besonders genau behandelt worden.

Eine grosse Anzahl von Angaben beweisen uns die allgemeinen Grundsaetze der Apfelsaeure-Milchsaeuregaerung.

Dieses Studium der grundlegenden Bestandteile des Weines, zeigt uns die Unzulaenglichkeit der bisherigen Regeln der Kellerwirtschaft. Die bisher gueltigen Grundsaetze ueber die physiologischen Vorgaenge bei der Reifung sind nicht vollgueltig. Der Begriff des Minimalgehalts, der fuer verschiedene Gegenden und fuer verschiedene Weintypen festgelegt werden mueste, wuerde den Begriff der allgemein bestimmten Koeffizienten ersetzen.

SUMMARY. — **Biochemical studies of ripening of vines and the composition of Wines.**

Through his personal resaerch the author developed analytical methods, including some entirely new methods. During two years he established the physico-chemical and acidity balance for numerous fine grape musts, at different stages of maturity ; He did the same for over hundred great french wines particulary for Burgundy and Bordeaux wine.

According to these documents we can follow exactly the evolution of organic acids during ripening. The migration and combustion of malic-acid and tartaric acid is measured. The formation of acids and the development of these acids in the must during the alcoolic fermentation were experimentally determined. The formation of acetic acid is specially investigated.

Numerous analysis assembled, are showing the generality of malo-lactic formation in wines.

The study of the basis of the composition of wines showes us, that the normal rules of œnology are quite insuficciant, in view to the fact that they are not based on the real physiological phenomena of maturity. The notion of minima composition, fixed for each region and for every sort of wine, is called to substitute the notion of limited universal relations.

RIASSUNTO. — **Contributo allo studio biochimico della maturazione dell'uva e della composizione dei vini.**

L'autore, con l'aiuto di metodi analitici derivanti da studi personali e alcuni dei quali sono totalmente originali, ha stabilito i bilanci acidometrici e fisico-chimici completi per i succhi di numerosi ceppi di vigna fini, a differenti stadi di maturazione nel periodo di due anni, e per oltre una centinaia di grandi vini francesi, specialmente di Bordeaux e di Bourgogne.

Questi documenti permettono di seguire con precisione l'evoluzione degli acidi organici durante la maturazione ; la migrazione e la combustione degli acidi malico e tartarico sono state calcolate. La formazione di acidi ed il comportamento degli acidi del mosto durante la fermentazione alcoolica sono stati sperimentalmente determinati, la formazione dell'acido acetico e stata oggetto di uno studio approfondito.

Le molteplici cifre raccolte sui vini pongono in evidenza la generalità della fermentazione lattica dell'acido malico.

Questo studio delle basi medesime della composizione del vino mostra l'insufficienza delle regole enologiche abituali, le cui fondamenta nei fenomeni fisiologici della maturazione non sono solide. La nozione di composizione al minimo considerata per regione e tipi di vino, si sostituirà alla nozione di rapporti universali limitati.

RESUMEN. — **Contribucion al estudio bioquimico de la maduracion de la uva y de la composicion de los vinos.**

El autor, por medio de métodos analíticos resultando de estudios personales y de los cuales algunos son del todo nuevos, ha establecido los balances acidimétricos y físico-químicos completos, en varios estados de la maduración, durante dos años, por los mostos de numerosos viñedos finos como tambien por más de un centenar de famosos vinos franceses, los de Burdeos y Borgoña en particular.

Esos documentos permiten seguir con precisión la evolución de los ácidos orgánicos en el curso de la maduración ; la migración y la combustión de los ácidos málico y tartárico han sido cifradas. La formación de ácidos como el comportamiento de los ácidos del mosto durante la fermentación alcoólica han sido determinados experimentalmente ; la formación del ácido acético ha sido el objeto de un estudio profundizado.

Las numerosas cifras recogidas en relación con los vinos ponen en evidencia la generalización de la fermentación láctica del ácido málico.

Este estudio de las mismas bases de la composición del vino demuestra la insuficiencia de las normas enológicas habituales cuyos fundamentos no tienen solidez en lo relacionado con los fenómenos fisiológicos de la maduración. La noción de composición mínima, considerada por regiones y por tipos de vino se sustituirá a la noción de relaciones universales límites.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 7

Substances ionisables constituant l'acidité du vin 8

Bibliographie 12

CHAPITRE PREMIER

ETUDES DES METHODES DE DOSAGES DES CONSTITUANTS DE L'ACIDITE DES VINS 13

I. — DOSAGES DES CATIONS 13

a) Acidité de titration 13

b) Dosage de l'alcalinité des cendres 15

c) Dosage du cation ammonium 15

II. — DOSAGES DES ANIONS ORGANIQUES 16

a) Dosage de l'acide tartrique 17

b) Dosage de l'acide malique 21

c) Dosage de l'acide citrique 25

d) Dosage de l'acide acétique 27

e) Dosage de l'acide succinique 27

f) Dosage de l'acide lactique 29

g) Dosage des esters acides 30

III. — DOSAGES DES ANIONS MINÉRAUX 30

Dosages des acides phosphorique et sulfureux 30

Bibliographie 31

Chapitre II

METABOLISME DES ACIDES ORGANIQUES AU COURS DE LA MATURATION DU RAISIN 33

Essais de maturation au vignoble 34

Technique de la prise d'échantillon 34

Préparation du jus d'analyses 35

Résultats analytiques 35

Bilans acidimétriques et physico-chimiques 35

Migration et combustion des acides tartrique et malique.. 44

Comportement de l'acide citrique 46

Essais de chauffage des raisins 46

Protéosynthèse 49

Différenciation des cépages 51

Indices et coefficients de maturité 52

Bibliographie 54

Chapitre III

METABOLISME DES ACIDES ORGANIQUES PENDANT LA FERMENTATION ALCOOLIQUE 55

I. — Bilans des acides au cours de la fermentation alcoolique 55

II. — Formation de l'acide succinique 56

III. — Formation de l'acide lactique 57

IV. — Formation et réduction de l'acide acétique au cours de la fermentation alcoolique 58

A. Hypothèse d'une réduction des monoacides simples au cours de la fermentation alcoolique 58

B. Variations des acides volatils pendant la fermentation alcoolique 59

C. Mécanisme de la formation de l'acide acétique 66

V. — Formation de petites quantité d'acide citrique 68

VI. — Diminution de l'acide malique par la levure alcoolique 69

Bibliographie 71

Chapitre IV

BILANS DES ACIDES ORGANIQUES DES VINS 73

I. — Bilans acidimétriques et physico-chimiques des vins .. 73

II. — Fermentation lactique de l'acide malique 81

III. — Fermentation lactique de l'acide tartrique et du glycérol 84

Bibliographie 85

CONCLUSIONS 87

RESUMES EN DIFFERENTES LANGUES 89

Imprimerie G. SAUTAI ET FILS
46, rue Gauthier-de-Châtillon, 46
LILLE